
201111441 5
KING'S COLLEGE LONDON

I.

ALLGEMEINE CHEMIE.


KINGS COLLEGE
LONDON

I. Einleitung.

Theilbarkeit der Materie.

§. 1. Jede Materie kann durch die Einwirkung einer geeigneten anderen, in Bewegung gesetzten Materie bis zu einer gewissen Grenze zertheilt werden. Je nach der Art der Materie ist der Aufwand von hiezu nöthiger Kraft ein grösserer oder kleinerer.

Die Einwirkung ist entweder rein mechanisch, z. B. Druck, Stoss, Schlag u. s. w. Das Resultat derselben ist dann eine Aufhebung des Zusammenhangs, in der Art, dass ein grösseres Stück eines festen Körpers in mehrere kleinere, oder in ein mehr oder minder feines Pulver verwandelt wird. — Oder die einwirkende Materie giebt Wärme ab und wirkt durch Ueberführung des festen Zustandes in den flüssigen, oder des flüssigen in den luftförmigen. — Auch in diesem Falle ist die Wirkung streng genommen eine mechanische, indem ein Theil der Wärme in mechanische Kraft umgesetzt wird. —

In allen diesen Fällen sind die Veränderungen, welche die Materie erleidet, blos Veränderungen des Zusammenhanges, in sofern ein grösseres Stück eines festen Körpers in eine unzählige Menge kleinerer Stückchen verwandelt wird (Pulver), oder indem ein fester Körper flüssig, oder ein flüssiger luftförmig wird. Nimmt man an, dass jede Materie, sei sie fest, flüssig oder luftförmig, aus kleinsten dem Auge nicht darstellbaren, einer mechanischen Zertheilung nicht weiter fähigen Theilchen zusammengesetzt sei (Atomen, Molekülen), so würde die mechanische Zertheilung nur die Herstellung kleinerer Atomaggregate, die Ueberführung fester Körper in den flüssigen und flüssiger in den luftförmigen Zustand, die

weitere Entfernung dieser Atome von einander und damit die grössere Beweglichkeit der Atomaggregate zur Folge haben.

Aggregatzustände der Materie.

§. 2. Es sind demnach 3 Hauptzustände, in denen die Materie auftritt. Man hat dieselben die Aggregatzustände der Materie genannt, und man unterscheidet den festen, flüssigen und luft- oder gasförmigen Zustand.

Jeder dieser Zustände bietet wieder verschiedene Modificationen dar. Dehnbar, zähe, elastisch, spröd, hart, weich u. s. w. sind solche Modificationen des festen Aggregat-Zustandes.

Dickflüssig, dünnflüssig, klebrig u. s. w. sind Modificationen des flüssigen Aggregatzustandes.

Uebergangs-Stufen von einem in den anderen Aggregatzustand bieten z. B. manche Fette, der Wasserdampf, Nebel u. s. w. dar.

Unterschiede zwischen mechanischer und chemischer Veränderung der Materie.

§. 3. In den vorstehend angenommenen Fällen hat die ruhende Materie durch irgend eine andere thätige Materie keine Veränderung ihrer Natur und ihres Wesens erlitten, die Atomaggregate sind kleiner geworden, oder die einzelnen Atome haben sich mehr von einander entfernt, allein im Wesentlichen sind es dieselben Atome geblieben. Ein Kalkspathkrystall kann durch Stoss und Reibung mit einem anderen harten Körper in eine Menge kleiner Krystalle zerspringen, er kann in ein äusserst feines Pulver zerrieben werden, aber im Wesen ist das Pulver noch Kalkspath. Das Wasser kann durch Berührung mit kalter Luft, oder anderen kalten Materien einen Theil seiner Wärme verlieren, es wird Eis oder Schnee werden. Eis und Schnee gehen durch Berührung mit einem wärmeren Körper wieder in flüssiges Wasser, flüssiges Wasser durch Berührung mit einem heissen Körper in Wasserdampf oder Wassergas über. In allen diesen verschiedenen Zuständen hat das Wasser in seinem äusseren Ansehen, in seiner Form, nicht aber in seinem Wesen sich geändert.

Bringen wir das Pulver des Kalkspaths mit dem flüssigen Wasser zusammen, so bemerken wir, dass das Pulver sich allmählig mit dem Wasser netzt, dass es in dem Wasser untersinkt, dass es sich nicht darin auflöst, und dass, wenn das feuchte mit Wasser genetzte Pulver trockner Luft ausgesetzt wird, es allmählig wieder trocken wird, d. h. sein Wasser verliert. Das trockne Pulver zeigt beim Wiegen wieder dasselbe Gewicht wie früher, es ist nicht schwerer und nicht leichter geworden, und sein Aussehen und sein Wesen sind dieselben geblieben.

Bringen wir andererseits eine gewogene Menge trocknen Salzes in eine genügende Menge Wasser, so bemerken wir, dass das Salz allmählig in dem Wasser verschwindet, es löst sich darin auf, das Wasser nimmt einen salzigen Geschmack an; allein lassen wir auch in diesem Falle das Wasser durch Berührung mit trockner Luft allmählig verdunsten, oder lassen wir auf das Wasser einen wärmeren Körper einwirken, d. h. bringen wir das in Wasser aufgelöste Salz in eine Pfanne und setzen diese Pfanne über brennendes Holz oder brennenden Weingeist u. s. w., so wird das Wasser schnell verdampfen, und wenn kein Wasserdampf mehr entweicht, wird dieselbe Menge Salz, ohne Aenderung ihrer wesentlichen Eigenschaften, wieder erhalten werden.

Wir sagen daher: der Kalkspath ist unlöslich in Wasser, das Wasser übt keinen den Zusammenhang der Atome desselben ändernden Einfluss aus.

Wir sagen andererseits: das Salz ist löslich in Wasser, es verändert im Wasser seinen Aggregatzustand, gerade wie Eis in Berührung mit einem warmen Körper. — Aber wie das flüssig gewordene Eis wieder starres Eis wird, wenn es mit kälteren Körpern in Berührung kommt, gerade so wird das flüssige Salz wieder festes Salz, wenn das Wasser durch trockne Luft ihm entzogen wird. In beiden Fällen haben sich die Aggregatzustände geändert, das Wesen der beiden Körper aber nicht.

Setzen wir dagegen ein Stückchen Kalkspath einige Zeit lang einer intensiv brennenden Flamme, d. h. den in der Flamme im glühenden Zustande sich befindenden Kohlen- und Wasserstofftheilchen aus, so wird das Kalkspathstückchen zwar durchaus keine augenfällige Veränderung in seinem äusseren Habitus erlitten haben, dagegen bemerken wir beim Zusammenkommen mit gewissen anderen Substanzen jetzt Eigenschaften an ihm, die auf Aenderungen seiner Wesenheit schliessen lassen.

Das geglühte Kalkspathstückchen (oder im Grossen der gebrannte Kalkstein) mit Wasser zusammenkommend, entwickelt jetzt so viel Wärme, dass das Wasser dadurch sehr heiss wird, ja sogar theilweise zu kochen beginnt. Es löst sich in vielem Wasser zu einer klaren, ätzend schmeckenden, manche Pflanzenpigmente energisch verändernden Flüssigkeit auf. Auf die Zunge gebracht besitzt es einen unangenehmen Geschmack und vermag bei längerer Einwirkung dieselbe zu verletzen u. s. w. Alle diese Eigenschaften besass das ungeglühte Kalkspathstückchen nicht. Wir schliessen daraus auf wesentliche Aenderungen in der Natur des Kalkspaths durch das Glühen in der freien Flamme.

Diese Aenderungen sind chemische Veränderungen, und die Chemie lehrt uns, dass in diesem Falle von den 2 Bestandtheilen des Kalkspaths, wovon sie den einen Kalkerde und den anderen Kohlensäure

nennt, der letztere durch das Glühen ausgetrieben wurde, so dass nur die Kalkerde allein zurückblieb. In diesem Falle wurde also ein aus zwei differenten Stoffen bestehender Körper getrennt, und da der eine der Bestandtheile bei gewöhnlicher Temperatur schon, noch viel mehr aber bei höherer, luftartigen Aggregatzustand besitzt, so hat sich dieser Bestandtheil verflüchtigt, während der andere, der selbst bei hohen Temperaturgraden nicht luftförmig ist, zurückblieb.

Chemische Trennung und Verbindung.

§. 4. In diesem Beispiele haben wir eine chemische Trennung durch Einwirkung höherer Temperatur gehabt.

Bringt man die in dem obigen Falle durch Behandeln des geglühten Kalkspathes mit Wasser erhaltene Lösung, oder auch nur den mit Wasser angefeuchteten geglühten Kalkspath mit Kohlensäure, d. h. dem ausgetriebenen Bestandtheil, wieder zusammen, so zieht er diesen wieder an sich, und nach kurzer Zeit bemerkt man, dass die anfänglich wasserhelle Flüssigkeit trübe wird, dass sich allmählig in ihr ein weisses Pulver absetzt, und dass die Flüssigkeit ihren ätzenden Geschmack, oder das Pulver seine corrodirende Wirkung auf die Zunge, seine Pflanzenfarbstoffe verändernde Wirkung verloren hat, kurz, dass abermals eine wesentliche Veränderung mit demselben vor sich gegangen ist, die darin besteht, dass es jetzt wieder alle jene chemischen Merkmale zeigt, welche das Pulver des ungeglühten Kalkspaths besitzt. Die Chemie lehrt uns, dass in diesem Falle die hinzugebrachte Kohlensäure sich wieder mit der Kalkerde vereinigt hat. Man nennt diesen Vorgang eine chemische Verbindung.

Begriff der Chemie und Objecte derselben.

§. 5. Die Chemie ist mithin diejenige Wissenschaft, welche uns die physikalisch gleichartigen Stoffe in heterogene Bestandtheile zerlegen und aus heterogenen Stoffen physikalisch homogene Verbindungen zusammensetzen lehrt. Ersteres hat man chemische Analyse, letzteres chemische Synthese genannt. Die weitere Aufgabe der Chemie ist aber auch die Materie nach ihren, auf die Zerlegung und Verbindung Bezug habenden Eigenschaften zu schildern, und hiebei berücksichtiget sie gleichzeitig behufs einer vollständigen Charakteristik der betreffenden Stoffe deren hauptsächlichste physikalische Eigenschaften. Es ist klar, dass alle Materie, also nicht allein die von der Natur producirten Mineral-, Pflanzen- und Thierstoffe, sondern auch die durch die Kunst aus denselben gebildeten Producte Gegenstand der chemischen Forschung werden können.

Chemische Elemente und chemische Verbindungen.

Die chemische Zerlegung der Materie hat gewisse Grenzen, über welche sie bis jetzt nicht hinaus konnte, und wir nennen eine Materie, die allen zerlegenden Einflüssen widerstanden hat, ein chemisches Element, während jene, welche in heterogene chemische Bestandtheile zerlegt zu werden vermag, eine chemische Verbindung genannt wird. Kehren wir noch einmal zu dem Kalkspath zurück, so kann derselbe, wie oben gezeigt wurde, in Kalkerde und Kohlensäure zerlegt werden. Wenn auch bei dem oben beschriebenen Versuche die Kohlensäure als solche nicht unmittelbar erhalten wird, indem sie mit der Kohlensäure, welche der brennende Körper liefert, in die Luft entweicht, so giebt es doch noch andere Verfahrungsweisen, durch welche die Kohlensäure des Kalkspathes leicht abgeschieden und aufgefangen werden kann. Uebergiessen wir nämlich den Kalkspath mit etwas Salzsäure, so entweichen alsbald unter Aufbrausen Bläschen, und sammeln wir diese in einem geeigneten Apparate auf, so finden wir, dass es dieselbe Luftart ist, die wir aus den moussirenden Getränken entweichen sehen, dieselbe Luftart, welche unter den Respirations-Stoffen der Menschen und Thiere enthalten ist u. s. w., kurz eine Luftart, welche die Chemie Kohlensäure nennt. §. 6.

Abgesehen von diesem Nachweis zeigt auch schon der oben geschilderte synthetische Versuch, wo mit Wasser befeuchteter Kalk beim Hinzukommen von Kohlensäure die wesentlichen chemischen Eigenschaften des Kalkspathpulvers wieder annimmt, dass der Kalkspath aus Kalkerde und Kohlensäure besteht.

Kalkerde aber und Kohlensäure sind keine chemischen Elemente. Beide können noch einmal zerlegt werden, nämlich die Kalkerde in einen metallischen Stoff, in der Chemie Calcium genannt, und in einen bei gewöhnlicher Temperatur im isolirten Zustande luftartigen Körper, welchen die Chemie Sauerstoff nennt. — Auch die Kohlensäure ist einer Zerlegung fähig. Die Chemie lehrt uns, dass dieselbe aus Kohlenstoff, und ebenfalls aus Sauerstoff besteht.

Da aber weder Calcium, noch Kohlenstoff, noch Sauerstoff bis jetzt weiter zerlegt werden konnten, werden dieselben als chemische Elemente oder Grundstoffe angenommen. —

Reiner Kalkspath ist mithin eine chemische Verbindung, genannt kohlensaure Kalkerde, oder kurzhin kohlensaurer Kalk.

Kohlensäure und Kalk sind ebenfalls chemische Verbindungen, denn jede derselben besteht wieder aus zwei heterogenen chemischen Bestandtheilen.

Nähere und entferntere chemische Bestandtheile der Verbindungen.

§. 7. Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff, d. h. die sogenannten entfernteren Bestandtheile des Kalkspaths, sind chemische Elemente, weil sie bis jetzt nicht weiter zerlegt werden konnten.

Wie obige drei die entfernteren, so nennt man Kohlensäure und Kalk die näheren Bestandtheile des Kalkspaths. —

Wenn zwei chemische Elemente zu einem homogenen Körper verbunden sind, so nennt man dies eine Verbindung der I. Ordnung; z. B. Kohlensäure.

Wenn zwei Verbindungen der ersten Ordnung sich zu einem homogenen Körper verbunden haben, so ist dieses eine Verbindung der II. Ordnung; z. B. kohlensaure Kalkerde; wenn zu einer Verbindung der II. Ordnung noch eine Verbindung der I. Ordnung sich gesellt, z. B. zu Schwefelsäure und Kupferoxyd noch Wasser hinzutritt, so ist dies eine Verbindung der III. Ordnung.

Verbindungen der IV. Ordnung bestehen aus zwei Verbindungen der zweiten Ordnung; z. B. der in der Mineralogie bekannte Bitterspath besteht aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia. Auch zu diesen letzteren kann, wie zu denen der III. Ordnung, noch eine Verbindung der I. Ordnung, namentlich Wasser treten.

Kurze Geschichte der Chemie.

§. 8. Der Begriff des chemischen Elements ist, wie aus dem Vorstehenden erhellet, wesentlich ein anderer, als der, den man im gewöhnlichen Leben mit diesem Worte verbindet, wo man nach dem Vorgange von Empedokles (um 440 v. Chr.) Wasser, Feuer, Erde und Luft als die 4 Elemente, aus denen die Materie gebildet sei, anzunehmen pflegte.

Schon vor Empedokles waren von einigen griechischen Philosophen Theorieen der Entstehung der Materie aufgestellt worden. Thales (600 v. Chr.) hatte das Wasser, Anaximenes (550 v. Ch.) die Luft, Heraklit (500 v. Ch.) das Feuer als den Quell aller Materie angenommen. Ihnen folgte Aristoteles, welcher die Qualitäten: heiss, kalt, trocken und feucht als Ureigenschaften und durch die Combination derselben die Verschiedenheit des Stoffes gebildet erachtete.

Das Wort Chemie stammt wahrscheinlich aus Aegypten, wo Chema das Verborgene ausdrückte. Die Verborgenheit, in welche die ägyptischen Priester ihr Thun und Treiben, und damit die von ihnen gepflegten Künste und Wissenschaften hüllten, die verborgene Kunst, welche sie trieben, mag wohl zur Entstehung dieses Namens Veranlassung gegeben haben.

Andere wollen die Bildung dieses Namens von dem griechischen Worte χυμεία Mischung ableiten, allein da chemische Kenntnisse jedenfalls früher bei den Aegyptern als den Griechen bekannt waren, und die griechischen Philosophen sogar in der Aegyptischen Schule zum Theil ihre Kenntnisse sammelten, so ist erstere Abstammung die wahrscheinlichere.

Die unter den älteren Völkern am weitesten in der Cultur vorgeschrittenen, die Aegypter, Indier, Chinesen, Phönizier und zum Theil auch die Israeliten, scheinen diejenigen gewesen zu sein, bei denen zuerst gewisse Kenntnisse der Chemie, und zwar insbesondere solche, die sich auf die Metallgewinnung, Farben-, Glas- und Porzellanbereitung bezogen, bekannt waren. Von diesen aus pflanzten sich einzelne Erfahrungen zu den Griechen und Römern über, bei denen aber nach dem ganzen Culturzustande und nach den socialen Verhältnissen eine Fortbildung derartiger Erfahrungen weniger erwartet werden konnte. —

Die grossen Katastrophen der Völkerwanderung, des Umsturzes des römischen Reiches waren natürlich um so weniger geeignet, in den auf chemische Kenntnisse gestützten Manipulationen und Fabrikationen Fortschritte zu bedingen, und wir finden erst gegen das siebente Jahrhundert wieder Spuren des Betriebes der chemischen Kunst, und zwar bei den Arabern, welche dem Worte Chemie den arabischen Artikel Al vorsetzten, weshalb sie von da an lange Zeit den Namen Alchemie oder Alchymie führte.

Zu dieser Zeit war das Hauptbestreben der diese Kunst Betreibenden nach dem Vorgange der Akademie zu Alexandria auf die Metallveredlung, d. h. auf die Umwandlung sogenannter unedler Metalle in Gold gerichtet. Und diese Bestrebungen setzten sich von den Arabern aus nach Europa und selbst in die neuere Zeit fort, und gar mancher Fürst hatte seinen Hofalchymisten, von dem er erwartete, dass er den Stein der Weisen, oder die Goldtinctur erfinden, und damit den leeren Säckel seines Patrons füllen würde.

Dass diese an und für sich vergeblichen Bemühungen dazu beitrugen, den Umfang der chemischen Kenntnisse bedeutend zu erweitern und sowohl die Medicin, als die Technik mit einer grossen Menge werthvoller Präparate und Erfahrungen zu bereichern, liegt auf flacher Hand.

Berühmte Namen aus dieser Zeit und Richtung der Wissenschaft sind: Geber (ein Araber), Albertus Magnus, Roger Baco, Arnold Villanovanus, Raymundus Lullus, Basilius Valentinus, Wenzel Seiler, Leonh. Thurnheysser, J. Fr. Böttger, der Entdecker des Porzellans in Deutschland, Brandt, der Entdecker des Phosphors u. s. w. u. s. w.

Noch eine andere Richtung nahmen die chemischen Forschungen dadurch, dass einige der hervorragendsten Aerzte des 16. und 17.

Jahrhunderts, unter denen insbesondere Paracelsus, Agricola, Libavius, van Helmont, Glauber, de la Boë Sylvius zu nennen sind, die chemischen Kenntnisse zur Förderung der medicinischen Wissenschaft anzuwenden bestrebt waren. Die Entdeckung einer grossen Anzahl wichtiger medicinischer Präparate, der Salpetersäure, des Sublimats, des rothen Präcipitats, mehrerer Spiessglanzverbindungen war die Folge dieser Studien. Allein auch hier treffen wir noch manche auf dem geringen Boden der factischen Kenntnisse jener Zeit wurzelnde Verirrungen in den Erklärungsversuchen. Hieher gehört namentlich die Theorie von Paracelsus (gestorben zu Salzburg 1541), dass Schwefel, Salz und Mercurius die Grundstoffe des menschlichen Körpers seien, und dass diese von dem Archaeus gemischt und entmischt würden, wodurch dann Gesundheit oder Krankheit entstehe, je nachdem dieselben im richtigen oder gestörten Verhältnisse sich in irgend einem Organe befinden.

Einen ebenso unbegründeten Iatrochemismus suchte Sylvius in seiner Lehre von der Säure und Alkalescenz durchzuführen.

Die sich allmählig mehr und mehr häufenden Erfahrungen, einestheils durch die alchymistischen Bestrebungen der Goldmacher, anderentheils durch das Bestreben, neue wirksame Arzneikörper zu entdecken, mussten bald zu der Annahme führen, dass weder die 4 Aristotelischen Elemente, noch die Grundstoffe des Paracelsus genügend seien, die Mannichfaltigkeit der Natur- und Kunstproducte zu erklären. Und so war es schon der durch seine wissenschaftlichen Forschungen berühmte und durch seinen vorzüglichen Charakter beliebte englische Physiker und Chemiker Rob. Boyle (gest. zu London 1691), der die Ansicht aussprach, dass die Materie wohl aus einer viel grösseren Anzahl von chemischen Grundstoffen bestehe, als man seither angenommen habe.

Die hervorragendste und auf lange Zeit maassgebendste Theorie aber wurde von dem in Ansbach 1660 geborenen und 1734 in Berlin verstorbenen Arzte und Chemiker G. Ernst Stahl aufgestellt. Nach dieser Theorie sollten nämlich alle brennbaren Körper, insbesondere Kohle, Schwefel und der zu jener Zeit eine so grosse Rolle spielende Phosphor, ebenso auch alle Metalle einen gemeinsamen Brennstoff (Phlogiston) enthalten, der beim Verbrennen der Körper, oder dem Verkalken der Metalle aus ihnen entweiche.

Stahl gab hiemit die erste, wenn auch nach unseren jetzigen Kenntnissen unrichtige Erklärung des Verbrennungsprocesses, und diese Erklärung fand bald darnach auch ihre Anwendung auf die Erklärung vielfacher Vorgänge im menschlichen Organismus, wie dieses die heut zu Tage noch gang und gäben Bezeichnungen der Phlogose, Antiphlogose u. s. w. zeigen.

Dass verbrennende Körper und verkalkende Metalle nicht leichter, sondern im Gegentheile schwerer werden, wusste Stahl wohl, allein dieses rührte nach seiner Erklärung daher, dass das Phlogiston leichter als Luft sei, weshalb es den Körper, mit dem es verbunden sei, hebe und dadurch leichter mache.

Neben Stahl sind in dieser Zeit noch als unsere Wissenschaft durch ihre Arbeiten mächtig befördernd zu nennen Boerhave (gestorben 1738 zu Leyden), Pott, Marggraf, Geoffroy, Duhamel, Black, Wiegleb, Kirwan, Bergmann, Westrumb, Klaproth, Wenzel, Cavendish, Priestley und Scheele.

Die Entdeckung des Sauerstoffs, oder wie er damals genannt wurde, der dephlogistisirten Luft, durch Priestley und Scheele (Priestley war noch einer der eifrigsten Anhänger der Stahl'schen Theorie des Phlogiston), die Entdeckung des Chlors durch Scheele (von ihm dephlogistisirte Salzsäure genannt) u. s. f. waren die Vorläufer einer neuen Theorie, die von dem leider der Wissenschaft durch Robespierre's Guillotine zu früh (in seinem 51. Lebensjahre) entrissenen Lavoisier aufgestellt wurde. —

Die Theorie Lavoisiers über den Verbrennungsprocess und die von ihm zuerst in ausgedehnterem Maasse und mit grösster Präcision angewendete Waage bei chemischen Untersuchungen wurden der Anfangspunkt einer neuen Aera für unsere Wissenschaft, die man deshalb auch das Zeitalter der antiphlogistischen oder quantitativen Chemie genannt hat.

Insbesondere waren es eine Reihe sehr sorgfältig angestellter Versuche über die sogenannte Verkalkung der Metalle, die man früher dem Entweichen des Phlogiston zugeschrieben hatte, über die Gewichtsmengen von Metall vor und nach der Verkalkung, über die Volumenabnahme der Luft, in welcher die Verkalkung stattgefunden hatte, über die Mengen von Phosphorsäure, Kohlensäure u. s. w., die durch Verbrennung von Phosphor oder Kohle in gemeiner, oder dephlogistisirter Luft gebildet wurden, welche Lavoisier zu der Verbrennungs-Theorie führten, die seitdem als die den Thatsachen am meisten entsprechende allseitig angenommen und noch heute dem Princip nach anerkannt ist.

Lavoisier war es, der in Folge dieser, die ganze seitherige Anschauungsweise aus ihren Wurzeln hebenden Theorie für die von Scheele und Priestley zuerst entdeckte Lebens- oder Feuerluft den Namen säurezeugendes Gas, Oxygenium (Sauerstoff), einführte, und zugleich die Nomenclatur der chemischen Verbindungen gründlich reformirte.

Seine neue Lehre fand wie natürlich im Anfange eine Menge Gegner, sowohl in Frankreich, als Deutschland und England. Sie fand aber auch manche Anhänger, und einer der ersten und eifrigsten in Deutschland war Hermbstädt in Berlin. — Schon vorher hatten sich einige

der tüchtigsten und erfahrensten französischen Chemiker jener Zeit Lavoisier angeschlossen, unter denen namentlich de Morveau, Berthollet und Fourcroy zu nennen sind. —

Wenn die Entdeckung des Sauerstoffs einerseits den Sturz der Phlogiston-Theorie anebnete, so war es noch vielmehr, wie schon oben angedeutet, die Vornahme genauer quantitativer Untersuchungen, d. h. Beachtung der Gewichts- und Maassverhältnisse bei den chemischen Trennungen und Zerlegungen, welche den ausserordentlich raschen und sicheren Fortschritt in der Chemie hervorbrachten, durch welchen der Zeitraum von 1775 bis jetzt sich auszeichnet. —

Diese Art der Forschung rief bald darnach eine neue Lehre hervor, die in ihrer Art noch einflussreicher auf die Fortbildung der Chemie wurde, als Lavoisiers Theorie. Es ist dieses die durch Bergmanns, Kirwans und Wenzels Arbeiten vorbereitete, durch Richter zuerst systematisch bearbeitete Lehre von den festen unabänderlichen Verbindungsverhältnissen der chemischen Stoffe. Diese anfänglich ebenfalls lebhaft, namentlich von Berthollet bekämpfte Lehre wurde später von Proust gegen Berthollets Angriff in Schutz genommen, durch Daltons glückliche Anwendung der Atomenlehre auf dieselbe theoretisch gefördert und durch die von Gay-Lussac und Humboldt gemachten Entdeckungen der regelmässigen und bestimmten Verbindungsverhältnisse der Gase befestiget.

Um die wissenschaftliche Begründung und Ausbildung dieses mit dem Namen Stöchiometrie belegten Wissenschaftszweiges hat sich aber, sowie um die Chemie im Allgemeinen, der schwedische Chemiker Berzelius die grössten Verdienste erworben. Mit Recht nennt Liebig daher auch denselben den grössten Chemiker unserer und vielleicht aller Zeiten.

Auch die grossartigen Entdeckungen des Engländers Davy über die Zusammengesetztheit der Alkalien und Erden sind hier noch als in das erste bis zweite Decennium unseres Jahrhunderts fallend hervorzuheben.

Von den übrigen um die Wissenschaft so verdient gewordenen Männern sei es gestattet, einige der hervorragendsten bis zum Anfange des 4. Decenniums des 19. Jahrhunderts kurz aufzuführen:

Thenard, Faraday, Davy, Mitscherlich, Dumas, Liebig, Wöhler, H. Rose, Fuchs, Gmelin, Doebereiner, Buchner, Trommsdorf, Gehlen, Graham, Erdmann, Bunsen, Löwig, Schrötter, Regnault, Persoz, Pelouze, Payen u. s. w.

Die neueste Zeit der Chemie ist neben einer von vielen Forschern rege betriebenen Fortbildung unserer Kenntnisse über die anorganischen Verbindungen noch insbesondere dadurch ausgezeichnet, dass durch die Bestrebungen von Berzelius, Liebig, Dumas u. A. insbesondere auch das Studium der organisch-chemischen Verbindungen ausgedehnter be-

trieben wurde. Zu einem erfolgreichen Fortschritte in dieser Beziehung trug neben der Vereinfachung und Vervollkommnung der sogenannten Elementar-Analyse, insbesondere das Studium der Zersetzungsproducte, welche organische Stoffe zu liefern im Stande sind, sowie das Bestreben, manche organische Stoffe künstlich durch Synthese aus einfacheren Combinationen zusammenzusetzen, wesentlich bei. Neben einer grossen Menge sowohl technisch, als pharmaceutisch wichtiger Präparate wurde dadurch insbesondere die Frage über die Constitution der organischen Verbindungen angeregt, und die Radicaltheorie, die Theorieen der Substitution, Homologie, der Typen, der Paarung hervorgerufen.

Endlich ist noch hinzuzufügen, dass insbesondere seit dem Beginn des 3. Decenniums durch die Arbeiten von Tiedemann und Gmelin, Mulder, Liebig, Simon, Lehmann u. A. auch die Erforschung der chemisch-physiologischen und zum Theil pathologischen Vorgänge des Thierkörpers begonnen, von einer grossen Anzahl Physiologen und Chemiker aufs Fruchtbringendste gefördert wurde, — dass fortschreitend ein Glied nach dem anderen in der verschlungeneu Kette des thierischen Stoffwechsels auf dem Wege der chemischen Forschung ermittelt wird, so dass von Tag zu Tag mehr Licht auf diese seither ziemlich verborgen gewesenen Vorgänge fällt. —

II. Die Elemente und ihre Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen.

Durch die in der vorstehenden geschichtlichen Skizze geschilderte §. 9.
allmählige Entwicklung der Chemie ist man zu dem Resultate gekommen, dass in dem der Forschung bis jetzt zugänglich gewesenen Materiale der Erdrinde, in der Luftschichte, die unseren Erdball umkreist, in den Mineralien und Felsarten, in den dem Erdkörper entspringenden Quellwässern, in dem Wasser des Meeres, in den Vegetabilien und Thieren, die die Erdoberfläche bewohnen, in den Niederschlägen von Feuchtigkeit in den Meteorsteinen u. s. w., kurz dass in der dem Menschen zugänglichen Materie überhaupt 62 einfache Stoffe oder Elemente, d. h. Stoffe, die bis jetzt nicht weiter chemisch zerlegt werden konnten, enthalten seien. Man ist zu dem ferneren Resultate gekommen, dass diese Elemente nur in geringer Zahl in der Natur im isolirten freien Zustande enthalten sind, und dass die meisten derselben in chemischer Verbindung sich vorfinden.

Man hat ferner durch die genauesten quantitativen, mittelst Anwendung der feinsten Waagen ausgeführten Untersuchungen gefunden, dass diese Verbindungen der Elemente unter einander in Verhältnissen erfolgen, die für eine und dieselbe Verbindung stets dieselben sind, und dass sich diese Verhältnisse durch gewisse Zahlen ausdrücken lassen.

Diese Zahlen lassen sich, da sie natürlich stets nur die relativen Gewichte ausdrücken können, in denen sich die Elemente mit einander verbinden, wie alle relativen Werthe nur dann bestimmt und benutzbar ausdrücken, wenn man sie auf die Einheitszahl eines angenommenen Vergleichsobjectes bezieht.

§. 10. **Bei Zugrundelegung eines Elementes als Einheit lassen sich für die übrigen Elemente die Verbindungs-Verhältnisse im einfachsten Verhältnisse durch constante Zahlen ausdrücken.**

Wie man z. B. bei der Feststellung des Gewichtes der Körper zweckmässig von einer Einheit ausgeht, und dazu das Gewicht genommen hat, welches ein Cubikcentimeter destillirtes Wasser bei 15⁰ Celsius besitzt; wie man dieses constante Gewicht als die Einheit mit der Bezeichnung Gramme zur Grundlage gewählt hat, und nun alle übrigen Gewichte hierauf beziehend, von 10 Grammes, von 100 Grammes (Hectogramm), 1000 Grammes (Kilogramm) spricht und mit der angenommenen Einheit einen leichten Vergleichsmaassstab besitzt: so kann man auch unter den chemischen Elementen eines oder das andere als den Vergleichskörper wählen, demselben die Zahl 1 oder 10 oder 100 geben, und so alle übrigen Verhältnisszahlen der übrigen Elemente mit Leichtigkeit und Sicherheit darnach ausdrücken.

Früher hat man als diesen Vergleichskörper das Element Sauerstoff und für dasselbe die Zahl 100 angenommen. Man kann natürlich eben so gut jedes andere Element als Vergleichskörper wählen. Allein da der Sauerstoff mit fast allen übrigen Elementen sich leicht und gern verbindet, erhielt er den Vorzug.

Andere Chemiker zogen als Vergleichskörper das Element Wasserstoff vor, und als Zahl für denselben nahmen sie 1 an.

Die Gründe für diese letztere Wahl liegen hauptsächlich darin, dass der Wasserstoff unter allen Elementen mit dem niedrigsten Gewichte in die Verbindungen eintritt, wodurch selbstverständlich die relativen Zahlen aller übrigen Elemente im Werthe kleiner und daher für das Gedächtniss und die Rechnung brauchbarer werden. Die so gewonnenen Zahlen hat man die Aequivalentzahlen oder Mischungsgewichte der Elemente genannt.

Die chemischen Zeichen.

§. 11. Schon die älteren Chemiker bedienten sich theils aus Bequemlichkeit, theils auch aus einer gewissen Geheimthuerei für die Bezeichnung

ihrer chemischen Stoffe gewisser Zeichen. Auch die neuere Chemie hat aus ersterem Grunde die Zeichenschrift anstatt der Wortschrift, insbesondere für die Erklärung der chemischen Vorgänge und zur Bezeichnung der Zusammensetzung der Verbindungen gewählt, diese Zeichen aber leichter fasslich und nach einem bestimmteren Princip gewählt, als dieses früher der Fall war.

Man hat zur Bezeichnung der chemischen Elemente die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen derselben gewählt, und um Verwechselungen zu vermeiden, wenn z. B. zwei oder mehrere denselben Anfangsbuchstaben besitzen, zog man noch einen bezeichnenden Buchstaben aus dem Worte hinzu.

Nach diesen vorausgeschickten Erklärungen wird die nun folgende Tabelle der Elemente leicht verständlich sein. §. 12.

Namen der Elemente.	Zeichen derselben.	Aequivalentzahlen derselben wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird.	wenn Sauerstoff = 100 gesetzt wird.
Aluminium	Al	13,7	171
Antimon (Stibium)	Sb	129	1612,5
Arsenik	As	75,00	937,5
Baryum	Ba	68,59	856,2
Beryllium	Be	7,0	87,5
Blei	Pb	103,57	1294,6
Bor	B	11,04	138,0
Brom	Br	80	1000
Calcium	Ca	20	250
Cerium	Ce	47	587,5
Chlor	Cl	35,46	443,28
Chrom	Cr	26,24	328,00
Didym	D	50	625
Eisen	Fe	28,0	350
Erbium	E	?	?
Fluor	Fl	19,0	237,5
Gold	Au	196,6	2458,3
Jod	J	126,88	1586,0
Iridium	Ir	99	1237,5
Kadmium	Kd	56,0	700,0
Kalium	K	39,11	488,8
Kiesel (Silicium)	Si	21,3	266,2
Kobalt	Co	29,5	368,7
Kohlenstoff	C	6,0	75
Kupfer	Cu	31,7	396,2
Lanthan	La	47	587,5
Lithium	Li	6,95	86,89
Magnesium	Mg	12,0	150
Mangan	Mn	27,57	344,6
Molybdän	Mo	46,0	575

Namen der Elemente.	Zeichen derselben.	Aequivalentzahlen derselben wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird.	Aequivalentzahlen derselben wenn Sauerstoff = 100 gesetzt wird.
Natrium	Na	23,0	287,4
Nickel	Ni	29,0	362,5
Niobium	Nb	?	?
Norium	No	?	?
Osmium	Os	99,6	1245
Palladium	Pd	53,24	665,48
Pelopium	Pe	?	?
Phosphor	P	31,0	387,5
Platin	Pt	98,9	1236,7
Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	100,0	1250,6
Rhodium.	Rh	52,5	652,5
Ruthenium.	Ru	52,5	652,5
Sauerstoff (Oxygenium)	O	8	100
Schwefel (Sulphur)	S	16	200
Selen	Se	39,5	493,7
Silber	Ag	107,9	1349,6
Stickstoff (Nitrogenium).	N	14,0	175,0
Strontium	Sr	43,77	545,9
Tantal	Ta	184	2300
Tellur	Te	64,2	802,5
Terbium	Tb	?	?
Thorium	Th	59,6	745
Titan	Ti	25,0	312,5
Uran	U	59,4	742,8
Vanadium	V	68,6	857,5
Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1	12,5
Wismuth (Bismuthum)	Bi	208,0	2600
Wolfram	Wo	92	1150
Yttrium	Y	?	?
Zink	Zk	32,5	406,5
Zinn	Sn	58,0	725
Zirkonium	Zr	67,2	840

Die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Zahlen drücken die Gewichtsmengen der Elemente aus, in denen sie sich unter einander im einfachsten Verhältnisse verbinden.

Wenn sich mithin Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) im einfachsten Verhältnisse mit einander verbinden, so kommen auf 14 Gewichtstheile N stets 8 Gewichtstheile O; oder, was dasselbe ist, auf 175 Gewichtstheile N 100 Gewichtstheile O, oder auf 7 Gewichtstheile N 4 Gewichtstheile O u. s. w., kurz sie verbinden sich stets in den durch die Zahlen 14 : 8 oder 7 : 4 oder $3^1/_2$: 2 u. s. w. ausdrückbaren relativen Gewichtsmengen. Dasselbe gilt *mutatis mutandis* für alle übrigen Elemente.

Setzen wir nun aber den Fall, es seien anstatt 14 Gewichtstheilen N deren mehr, z. B. 18, vorhanden, während von O nur 8 anwesend seien; und es seien für das Zustandekommen einer chemischen Verbindung von N und O im einfachsten Verhältnisse die nothwendigen Bedingungen vorhanden:

In diesem Falle werden sich dann 14 N mit 8 O verbinden, und die übrigen 4 N werden unverbunden zurückbleiben.

Verbindungen der Elemente nach mehreren Verhältnissen.

Sehr viele Elemente verbinden sich mit anderen, und namentlich §. 13.
mit dem Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, Schwefel u. s. w. nicht blos in einem und zwar dem einfachsten Verhältnisse, sondern in mehreren Verhältnissen. In diesen Fällen beobachtet man, dass auf dieselbe Menge des sich mit den genannten anderen Elementen verbindenden ersteren Elementes die doppelte, dreifache, vierfache, fünffache u. s. w. Menge des Sauerstoffs, Schwefels u. s. w. oder auch die $1\frac{1}{2}$fache, $2\frac{1}{2}$fache, $3\frac{1}{2}$fache Menge derselben in die chemische Verbindung eintritt. Natürlich entstehen in diesen letzteren Fällen andere chemische Körper als da, wo sich die Elemente im einfachsten Verhältnisse verbunden haben.

Wenn z. B. die Verbindung von N und O, in welcher das Verhältniss von 14 N auf 8 O enthalten ist, als die einfachste angenommen werden muss, so sind in einer anderen Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff auf:

14 Gewichtstheile N 16 Gewichtstheile O enthalten.

In einer dritten Verbindung kommen auf:

14 N 24 O

In einer vierten Verbindung auf:

14 N 32 O und

in einer fünften Verbindung auf

14 N 40 O

oder, was z. B. für den letzteren Fall dasselbe ist, auf 28 N kommen 80 O; auf 100 N kommen 285,7 O, oder in 100 Gewichtstheilen dieser letzteren Verbindung aus Stickstoff und Sauerstoff, die in der Chemie unter dem Namen Salpetersäure bekannt ist, sind enthalten:

Stickstoff:	25,925	p. C.
Sauerstoff:	74,075	p. C.
	100,000	

Aus dieser ganz allgemeinen Erfahrung hat man das Gesetz abgeleitet:

Wenn sich ein Element A mit einem anderen B in mehr als einem §. 14.

Verhältnisse verbindet, so enthält die zweite, dritte u. s. w. Verbindungsstufe ein Multiplum von B nach ganzen oder auch gebrochenen Zahlen.

Man sieht leicht, dass in dem obigen Beispiele die Sauerstoffmengen der 5 verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs sich zu einander verhalten wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

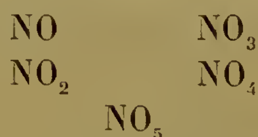
Da man nun Grund hat anzunehmen, dass unter diesen 5 verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs diejenige, welche am wenigsten Sauerstoff auf die gleiche Menge Stickstoff enthält, auch diejenige sei, welche beide Elemente im einfachsten Verhältniss enthält, so kann man annehmen, dass diese Verbindung aus je einem Aequivalent Stickstoff und je einem Aequivalent Sauerstoff bestehe.

Daraus folgt aber dann für die übrigen von selbst, dass dieselben bestehen aus:

1	Aequiv.	N	und	2	Aequiv.	O
1	„	„	„	3	„	O
1	„	„	„	4	„	O
1	„	„	„	5	„	O

Chemische Zeichen der Verbindungen der I. Ordnung.

§. 15. Bei der chemischen Bezeichnungsweise der zusammengesetzten Stoffe gilt es als Regel, die Verbindungen der ersten Ordnung (vergl. pag. 8 § 7) durch das Nebeneinandersetzen der beiden sie constituirenden Elemente zu bezeichnen, und durch angehängte Exponenten die Anzahl der darin vorhandenen Aequivalente auszudrücken. Man wird daher die oben angegebenen 5 Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs in nachfolgender Weise mit den chemischen Zeichen ausdrücken:



NO $\quad$ NO_3

NO_2 $\quad$ NO_4

NO_5

Es wurde ferner oben erwähnt, dass die Multipla des einen Bestandtheiles der Verbindung auch nach gebrochenen Zahlen vorhanden sein können. Bei den Verbindungen des Mangan und Sauerstoffs z. B. tritt dieser Fall ein.

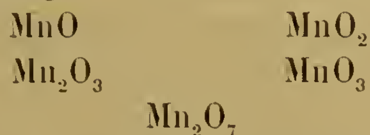
Mangan und Sauerstoff verbinden sich nach folgenden Gewichtsverhältnissen:

27,6	Gewichts-Theile	Mangan	mit	8	Gewichts-Theilen	Sauerstoff.
„	„	„	„	12	„	„
„	„	„	„	16	„	„
„	„	„	„	24	„	„
„	„	„	„	28	„	„

Hieraus ergiebt sich das Verhältniss des Sauerstoffs wie

$1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$.

Da man nun aus Gründen, die später noch näher erörtert werden sollen, bei der Bezeichnung der Verbindungen die Exponenten nicht in Bruchzahlen auszudrücken liebt, also nicht für die zweite der obigen Verbindungsstufen $MnO_{1\frac{1}{2}}$ schreiben will, so hat man in solchen Fällen, was, da nur relative Verhältnisse auszudrücken sind, auf dasselbe herauskommt, für beide Elemente die Verdoppelung in der Bezeichnung gewählt, und bezeichnet daher die Verbindungen des Mangan und Sauerstoff wie folgt:



$$MnO \qquad MnO_2$$
$$Mn_2O_3 \qquad MnO_3$$
$$Mn_2O_7$$

was, wie man man sieht, die durch die Untersuchung erhaltenen relativen Mengen ebensogut ausdrückt, als ob man $MnO_{1\frac{1}{2}}$ und $MnO_{3\frac{1}{2}}$ schreiben würde. *)

Unveränderliche Zusammensetzung chemischer Verbindungen.

Da es ein wesentlicher Charakter der chemischen Verbindungen ist, dass das Zusammentreten der sie constituirenden Elemente stets nach bestimmten durch Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen stattfindet, so folgt daraus von selbst, dass eine und dieselbe chemische Verbindung ihre einzelnen Bestandtheile in unveränderlichen relativen Gewichtsmengen enthalte. §. 16.

Die relativen Mengen des Sauerstoffs und Wasserstoffs, die mit einander das Wasser bilden, bleiben sich stets gleich, es mag Regen- oder Quellwasser, es mag destillirtes Wasser oder Mineralwasser, es mag Schnee oder Eis sein. Stets sind in 100 Gewichtstheilen Wasser als solchem 88,9 Gewichtstheile Sauerstoff und 11,1 Gewichtstheile Wasserstoff, oder, was dasselbe besagt, in 9 Gewichtstheilen Wasser 1 Gewichtstheil Wasserstoff auf 8 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten.

Da nun nach der obigen Aequivalenten-Tafel die Aequivalent-Zahl des H, d. h. diejenige Menge, in welcher dieser Stoff im einfachsten Verhältniss in Verbindungen eingeht, = 1 ist, und die Aequivalent-Zahl des O = 8 ist, so ist es klar, dass das chemische Zeichen für Wasser H O sein wird.

---

*) Berzelius und nach ihm mehrere andere Chemiker haben die Anzahl der Sauerstoff- und der Schwefel-Aequivalente dadurch bezeichnet, dass sie die Anzahl der ersteren durch Punkte, der letzteren durch Striche, welche auf die chemischen Zeichen der mit denselben verbundenen Elemente gesetzt wurden, andeuteten. Um ferner von einem Elemente anzudeuten, dass es zu zwei Gewichtstheilen in der Verbindung enthalten sei, wurde durch das Zeichen des betreffenden Elementes ein Strich geführt. Also Mn O = $\dot{Mn}$; $Mn_2\,O_3$ = $\ddot{Mn}$; Mn S = $\acute{Mn}$ u. s. w.

Wie sich Element mit Element in einem, oder mehreren durch Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen verbinden kann, und wie für jede einzelne Verbindung diese Zahlen constante, nicht wechselnde relative Grössen sind, und wie durch solche Vereinigungen zweier Elemente unter einander die chemischen Verbindungen der I. Ordnung entstehen, so findet auch bei dem Zusammentritt zweier Verbindungen der I. Ordnung zu einer Verbindung der II. Ordnung dieselbe Gesetzmässigkeit statt, wie bei den Verbindungen der Elemente.

§. 17. Auch hier ist eine und dieselbe chemische Verbindung in constanter Weise zusammengesetzt, und zwar ebenfalls wieder in einem oder mehreren Verhältnissen. Im letzteren Falle, wie dort auch, nach dem Gesetz der multiplen Proportion.

So bilden z. B. Borsäure und Natron 2 verschiedene chemische Verbindungen mit einander, in denen sich auf eine und dieselbe Menge Natron die Borsäure-Mengen verhalten wie 1 : 2.

Quecksilberoxyd und Salpetersäure bilden 4 Verbindungen mit einander, in denen auf dieselbe Menge Salpetersäure die Mengen des Quecksilberoxydes sich verhalten wie 1 : 2 : 3 : 6. u. s. w.

Auch für die Verbindungen der III. und IV. Ordnung gilt dasselbe Gesetz.

Nomenclatur der chemischen Verbindungen.

§. 18. Die Benennung der chemischen Verbindungen, die früher wie die der meisten Elemente eine triviale, zum Theil mystische war, wurde namentlich durch Lavoisier und Berzelius auf bestimmte Principien begründet, und dadurch die Nomenclatur geregelter und consequenter.

Unter den chemischen Verbindungen werden hauptsächlich 3 Kategorieen von Körpern, nämlich die Säuren, Basen und indifferenten Stoffe unterschieden.

Die deutsche Nomenclatur ist meist in der Art gebildet, dass man dem Namen des Elementes das Wort Säure anhängt, z. B. Kohlensäure, Kieselsäure u. s. w. Bildet ein Element mit Sauerstoff mehr als eine Säure, so werden diese in folgender Weise unterschieden: z. B. Schwefelsäure, schweflige Säure, unterschweflige Säure u. s. w., Trithionsäure, Tetrathionsäure.

Ganz consequent kann natürlich in einer in fortwährendem Entwickeln begriffenen Wissenschaft kein Benennungsprincip durchgeführt werden.

Für manche Stoffe existiren auch noch Trivialnamen, z. B. Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff, die eigentlich Stickstoffsäure, Unterstickstoffsäure u. s. w. heissen sollten.

Die sogenannten Wasserstoffsäuren (Verbindungen des Chlor, Jod, Brom, Fluor, Schwefel u. s. w. mit Wasserstoff) werden ebenfalls in derselben Weise benannt, nur fügt man stets das Wort Wasserstoff hinzu, weil mehrere dieser Elemente auch mit Sauerstoff Säuren bilden, z. B. Chlorwasserstoffsäure (auch kurz Salzsäure genannt) im Gegensatze zu Chlorsäure, chlorige Säure u. s. w.

Basen heissen jene Sauerstoffverbindungen, welche mit Säuren sich zu verbinden im Stande sind. Man nennt sie gewöhnlich Oxyde und Oxydule; erstere besitzen mehr Sauerstoff, als die Oxydule. Z. B. FeO = Eisenoxydul, Fe_2O_3 = Eisenoxyd.

Auch unter den Basen giebt es viele mit Trivialnamen, z. B. Kali anstatt Kaliumoxyd; Baryt anstatt Baryumoxyd; Kalk anstatt Calciumoxyd u. s. w.

Die indifferenten Verbindungen der I. Ordnung sind entweder auch Sauerstoffverbindungen, oder Verbindungen des Chlor, Schwefel, Wasserstoff u. s. f.

Die Sauerstoffverbindungen heissen Oxyde bei den nichtmetallischen Elementen, ferner Suboxyde und Hyperoxyde hauptsächlich bei den metallischen.

Suboxyde haben weniger Sauerstoff, als die basischen Oxyde; Hyperoxyde haben mehr.

Die übrigen Verbindungen der ersten Ordnung werden gewöhnlich mit den beiden Namen des Elementes bezeichnet, z. B. CS_2 = Schwefelkohlenstoff, CH = Kohlenwasserstoff.

Bildet ein Element mit Chlor, Jod, Schwefel u. s. w. mehrere Verbindungen (die dann in der Regel den Sauerstoffverbindungen entsprechen), so bezeichnet man sie analog den Oxyden und Oxydulen als Chloride und Chlorüre, Sulfide und Sulfüre u. s. w.,

z. B. Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid,
Antimonsulfür und Antimonsulfid u. s. w.

Die Verbindungen der II. und III. Ordnung werden endlich durch Nebeneinanderstellung der Namen ihrer constituirenden Bestandtheile in der Art gebildet, dass die Säure zuerst und dann die Basis genannt wird, oder bei Doppelsalzen die beiden Basen.

Z. B. Schwefelsaures Kupferoxyd = CuO, SO_3
Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali = $KaO, SO_3 + ZkO, SO_3$.

Auch hier häufig Trivialnamen, z. B.:

Glaubersalz anstatt schwefelsaures Natriumoxyd,
Alaun anstatt schwefelsaures Aluminiumoxyd-Kali u. s. w.

(Das Weitere über die Nomenclatur folgt bei den einzelnen Stoffen).

Chemische Zeichen (Formeln) für Verbindungen der II., III. und IV. Ordnung.

§. 19. Die chemische Bezeichnung der Verbindungen der II. bis IV. Ordnung (man nennt es die chemische Formel einer Verbindung) geschieht in analoger Weise: In der Regel trennt man die beiden Verbindungen der I. Ordnung, die sich zu einer Verbindung der II. Ordnung vereinigt haben, durch ein Komma, z. B.

KO, SO_3 ist die chemische Formel des schwefelsauren Kali, in welchem man sich gewöhnlich die Verbindung des Kalium mit einem Aequiv. Sauerstoff auf der einen und des Schwefels mit 3 Aequiv. Sauerstoff auf der anderen Seite vorhanden denkt.

Geht in eine Verbindung der II. Ordnung die eine der sie constituirenden Verbindungen der I. Ordnung zu mehr als einem Aequivalent ein, so bezeichnet man die Anzahl dieser Aequivalente durch Vorsetzung der diese Anzahl ausdrückenden Zahl:

z. B. $Al_2\ O_3, 3\ SO_3$ ist die Formel einer Verbindung, in der man sich mit der aus 2 Aluminium und 3 Sauerstoff bestehenden Verbindung der I. Ordnung 3 Aequivalente der aus 1 Schwefel und 3 Sauerstoff bestehenden Verbindung der I. Ordnung verbunden zu denken hat.

Auch die drei eine Verbindung der III. Ordnung constituirenden Verbindungen der I. Ordnung werden in derselben Weise bezeichnet:

z. B. $CuO, SO_3, 5\ HO$; oder man trennt die dritte Verbindung der I. Ordnung durch das + Zeichen: z. B. $CuO, SO_3 + 5\ HO$.

Bei Verbindungen der IV. Ordnung trennt man die 2 dieselben constituirenden Verbindungen der II. Ordnung durch das + Zeichen; und ist mit dieser Verbindung der IV. Ordnung noch eine Verbindung der I. Ordnung, z. B. HO, verbunden, auch dieses.

z. B. $KO, SO_3 + Al_2\ O_3, 3\ SO_3 + 24\ HO$.

Endlich ist noch zu bemerken, dass auch die Klammerzeichen bei den chemischen Formeln ihre Anwendung finden, und zwar insbesondere dann, wenn in Verbindungen der IV. Ordnung die sie constituirenden Verbindungen zu mehr als einem Aequivalent enthalten sind, oder wenn man überhaupt mehrere Aequivalente eines zusammengesetzteren Körpers ausdrücken will. Die vor der Klammer stehende Zahl gilt dann natürlich als Multiplicator für jeden einzelnen in der Klammer stehenden chemischen Bestandtheil und deren Exponenten. Z. B.

$$KO, 3\ SiO_3 + 3\ (Al_2\ O_3, 3\ SiO_3)$$

drückt aus, dass 3×2 Aluminium verbunden sind mit 3×3 O, und 3×3 Silicium mit 27 O. —

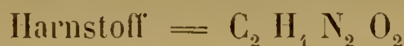
Ferner $2\,[KO, 3\ SiO_3 + 3\ (Al_2\ O_3, 3\ SiO_3)]$ drückt aus, dass die ganze

in der Klammer [ ] stehende Verbindung als zu zwei Aequivalenten vorhanden angenommen werden muss.

Chemische Formeln organischer Combinationen.

Wenn man, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, alle, auch die §. 20.
zusammengesetztesten anorganischen Verbindungen auf einzelne, dieselben constituirende, binäre Substanzen zurückzuführen vermochte, und den noch jetzt geltenden Anschauungen gemäss sie als aus solchen zusammengesetzt annimmt, so ist eine solche Anschauungsweise bei sehr vielen organisch chemischen Verbindungen nicht immer mit den seitherigen Erfahrungen in Uebereinstimmung zu bringen. Man war zwar bestrebt durch die Annahme der sogenannten organischen Radicale, d. h. Combinationen aus 2 oder 3 Elementen, die die Rolle einfacher Körper zu spielen vermögen, auch in der organischen Chemie das Binaritätsgesetz zur Geltung zu bringen, allein wie später in der organischen Chemie gezeigt werden wird, gelang dieses nur in wenigen Fällen.

Da nun die meisten organischen Stoffe aus je 3 oder 4 Elementen, nämlich dem Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und beziehungsweise Stickstoff bestehen, die man im Allgemeinen ternäre und quaternäre Verbindungen nennt, so werden die chemischen Formeln derselben so geschrieben, dass man die einzelnen Elemente mit angehängten Exponenten neben einander stellt. Z. B.


Harnstoff = $C_2\ H_4\ N_2\ O_2$


Stärkmehl = $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$.

Da wo es nicht darauf ankommt, die chemische Zusammensetzung nach Aequivalenten der Bestandtheile zu schreiben, hat man für die gewöhnlicheren organischen Säuren und Basen die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen mit darüber gesetztem — oder + Zeichen zum Anschreiben gewählt. Z. B.

Essigsäure (Acidum aceticum) wird häufig $\bar{A}$ geschrieben; Benzoësäure $\overline{Bz}$; Morphium $\overset{+}{Mo}$; Harnstoff (Urea) $\overset{+}{U}$; Harnsäure (Ac. uricum) $\bar{U}$ u. s. w.

Wie die Aequivalentzahlen der Elemente und Verbindungen ermittelt werden.

Die chemischen Aequivalente der Elemente sowohl, als der Verbin- §. 21.
dungen sind die aus den genauesten Untersuchungen der Verbindungen derselben ermittelten, auf die Einheit des Wasserstoffs, oder die Zahl 100 des Sauerstoffs durch Berechnung reducirten Verhältnisszahlen.

Um daher die Aequivalentzahl eines Elementes zu finden, wird irgend eine Verbindung dieses Elementes mit Wasserstoff oder Sauerstoff

nach den Regeln der analytischen Chemie genau in ihre Bestandtheile zerlegt, dieselben ihrer Quantität nach entweder mittelst einer genauen Waage, oder auch bei Gasen ihrem Raume nach festgestellt, und aus den so erhaltenen Zahlen mittelst einer einfachen Proportion, wobei entweder der Wasserstoff oder der Sauerstoff die Vergleichungsgrundlage bildet, die Berechnung vorgenommen. Z. B.

das Aequivalent des Silbers zu finden.

Das Silberoxyd (d. h. die Verbindung von Silber und Sauerstoff) verliert durch starkes Glühen sämmtlichen Sauerstoff, und 100 Gewichtstheile Silberoxyd hinterlassen dabei 93,10 Silber. Das Silberoxyd besteht mithin in 100 Theilen aus:

Silber	=	93,10
Sauerstoff	=	6,90
		100,00

Wir erhalten demnach auf die Wasserstoffscala, wobei Sauerstoff = 8 ist, reducirt:

$$6,90 : 93,10 = 8 : x.$$

$x = 108$, d. h. 108 ist die Aequivalentzahl des Silbers.

Oder auf die Sauerstoffscala bezogen, wobei O = 100 ist,

$$6,90 : 93,10 = 100 : x.$$

$x = 1350$, d. h.

mit 8 O verbinden sich 108 Ag und
„ 100 O „ „ 1350 Ag.

Wie der Sauerstoff, so kann jedes beliebige andere Element, dessen Aequivalentzahl bereits bekannt ist, als Vergleichsgrundlage bei der Berechnung dienen. Es wird dann in das 3. Glied der Proportion die bekannte Aequivalentzahl desjenigen Elementes gesetzt, mit welchem das auf seine noch unbekannte Aequivalentzahl zu untersuchende verbunden ist.

Z. B. die Aequivalentzahl des Chlor zu berechnen. 100 Gewichtstheile Chlorsilber geben bei der Analyse:

Silber	=	75,271
Chlor	=	24,729
		100,000

$$75,271 : 24,729 = 108 : x; \text{ — } x = 35,5$$

oder

$$75,271 : 24,729 = 1350 : x; \text{ — } x = 443.$$

Es ist demnach die Aequivalentzahl des Chlor nach der Wasserstoffscala 35,5 und nach der Sauerstoffscala 443.

In ähnlicher Weise wird man alle Aequivalentzahlen der Elemente zu berechnen im Stande sein.

Die Aequivalentzahl der Chlorsäure (aus Chlor und Sauerstoff bestehend) soll gefunden werden. Die Analyse weist nach, dass das chlorsaure Kali besteht aus:

Kali	=	38,46
Chlorsäure	=	61,54
		100,00.

Nun ist aber die Aequivalentzahl des Kali (KO) bereits bekannt, und H = 1 gesetzt gleich 47,2. Wir erhalten demnach die Proportion:

$$38{,}46 : 61{,}54 = 47{,}2 : x, \text{ also } x = 75{,}5.$$

D. h. nach der Wasserstoffscala ist die Aequivalentzahl der Chlorsäure (einer aus Chlor und Sauerstoff bestehenden Verbindung der I. Ordnung) = 75,5.

Die Aequivalentzahl der Bittererde (MgO) zu finden.
Die schwefelsaure Bittererde (MgO, SO_3) besteht aus:

Bittererde	=	33,333
Schwefelsäure	=	66,667
		100,000.

Die Aequivalentzahl der Schwefelsäure ist bekannt zu 40.

$$66{,}667 : 33{,}333 = 40 : x. \quad x = 20.$$

Da die Aequivalentzahl eines zusammengesetzten Körpers gleich sein muss der Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile, so ist es klar, dass man die Aequivalentzahlen aller, selbst der zusammengesetztesten Körper finden kann, wenn man die Aequivalente der Bestandtheile nach ihren durch die Formel ausgedrückten Mengen addirt. So ist die Bittererde z. B. MgO, d. h. eine Verbindung von 1 Aequiv. Magnesium mit 1 Aequiv. Sauerstoff. 1 Aequiv. Magnesium ist aber 12 und 1 Aequiv. Sauerstoff 8, mithin §. 22.

Mg	=	12
O	=	8
MgO	=	20.

SO_3 oder Schwefelsäure = S = 16
O_3 = 24
SO_3 = 40.

Schwefelsaure Bittererde = MgO : 20
+ SO_3 : 40

mithin ist die Aequivalentzahl von MgO, SO_3 = 60.

Wir haben bereits oben gehört, dass sowohl Elemente mit Elementen, als auch Verbindungen mit Verbindungen in mehr als einem Verhältniss zusammentreten können, wobei die zweite, dritte u. s. w. Verbindungsstufen Multipla der ersten sind. Es ist klar, dass bei der Berechnung der Aequivalentzahlen hierauf Rücksicht genommen werden §. 23.

muss, indem ja diese Zahlen das einfachste Verhältniss 1 : 1 der beiden Elemente oder Verbindungen ausdrücken sollen. Hat man mithin eine solche Verbindung zur Berechnung der Aequivalentzahl, so muss die bekannte Zahl des einen Bestandtheils der Verbindung so viel mal genommen werden, als sie im Multiplum gegenüber der einfachsten Verbindung ist, oder, was dasselbe ist, das auf die gewöhnliche Weise gefundene x wird mit der multiplen Zahl multiplicirt.

So verbinden sich Stickstoff und Sauerstoff in 5 Verhältnissen mit einander, in denen die Sauerstoffmengen, wie oben gezeigt, sich verhalten wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Während nun die Aequivalentzahl des Stickstoffs, aus der niedrigsten Sauerstoffverbindung berechnet (die man Grund hat als diejenige anzunehmen, in welcher beide Körper den Aequivalenten nach wie 1 : 1 sich verhalten) sich = 14 berechnet, würde die Aequivalentzahl des Stickstoffs aus der höchsten Sauerstoffverbindung, bestehend in 100 Theilen aus:

Stickstoff	= 25,95
Sauerstoff	= 74,05
	100,00

nach der Proportion : 74,05 : 25,95 = 8 : x, x nur = 2,8 ergeben. Nun ist aber 2,8 × 5 (d. h. mit dem Multiplum, welches der Sauerstoff gegenüber der niedrigsten Verbindungsstufe darstellt, multiplicirt) = 14.

In der Regel hat man Grund, die niederste Verbindungsstufe zweier Körper auch als diejenige anzusehen, in welcher beide Elemente in dem einfachsten Verhältnisse zu einander stehen. Doch giebt es von dieser Regel auch Ausnahmen, von denen später noch die Rede sein wird.

Die chemischen Formeln sind empirische, oder rationelle, relative, oder absolute.

§. 24. Es war bereits oben von den chemischen Formeln der Verbindungen die Rede. Sie stellen die Zusammensetzung der Körper dar nach den relativen und absoluten Verhältnissen, in denen die einzelnen Elemente zu einander stehen und können dieses Verhältniss entweder rein empirisch, oder nach einer gewissen zu Grunde liegenden Theorie ausdrücken. Man unterscheidet daher auch empirische und rationelle, ferner relative und absolute Formeln.

§. 25. Die empirische Formel drückt nur die relativen, oder absoluten Mengen von Aequivalenten aus, und ist von theoretischen Annahmen unabhängig.

Man findet die empirische und relative Formel eines zusammengesetzten Körpers dadurch, dass man die durch die quantitative chemische Untersuchung ermittelten Zahlen der procentischen Zusammen-

setzung des Körpers durch die Aequivalentzahlen seiner Bestandtheile dividirt und die erhaltenen Quotienten in das einfachste Verhältniss zu einander setzt.

Z. B. die empirische und relative Formel der Salpetersäure zu finden. Die Salpetersäure besteht aus:

Stickstoff = 25,95
Sauerstoff = 74,05

Nun ist aber $\frac{25,95}{14} = 1,85$ und

$$\frac{74,05}{8} = 9,25$$

Es verhält sich aber 1,85 : 9,25 = 1 : 5; mithin ist die empirische relative Formel der Salpetersäure NO_5.

Bei Verbindungen der I. Ordnung kann über die Art, wie die beiden Elemente vereinigt sind, weniger Zweifel obwalten. Dagegen ist dieses schon leichter möglich bei Verbindungen der II., III. und IV. Ordnung und bei organischen ternären und quaternären Stoffen. Bei diesen kann daher auch oft die empirische und rationelle Formel sehr verschieden in der Bezeichnungsweise sein. Z. B. das wasserfreie schwefelsaure Kali besteht aus:

Kalium	45,34
Schwefel	18,22
Sauerstoff	36,44
	100,00

Nun ist

$$\left.\begin{aligned} \frac{45,34}{39,8} &= 1,14 \\ \frac{18,22}{16} &= 1,13 \\ \frac{36,44}{8} &= 4,55 \end{aligned}\right\} \text{mithin ein Verhältniss wie } 1 : 1 : 4.$$

Die empirische Formel des schwefelsauren Kali wäre demnach §. 26.
KSO_4. — Die rationelle Formel ist aber KO, SO_3, weil man Gründe hat anzunehmen, dass von den vorhandenen vier Aequivalenten O drei an S gebunden sind und eines an K; weil man Grund zu der Annahme zu haben glaubt, dass in dieser Verbindung SO_3, d. h. Schwefelsäure, als Verbindung der I. Ordnung, sich vereinige mit KO, d. h. Kali, ebenfalls einer Verbindung der I. Ordnung. Nach der empirischen Formel KSO_4 wäre der Körper als ein ternärer anzusehen; oder würde man SO_4 als ein sogenanntes Radical, d. h. als eine die Rolle eines Elementes vertretende Verbindung annehmen, so wäre $K(SO_4)$ eine Verbindung der I. Ordnung. —

Da jedoch nach dieser letzteren Theorie, abgesehen von manchen anderen Inconvenienzen, sehr viele hypothetische, nicht darstellbare Stoffe angenommen werden müssten, so hat diese Anschauungsweise weniger Anhänger gefunden. —

Ermittelung der absoluten Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen Aequivalente.

§. 27. Wie schon erwähnt, wird bei der Division der Zahlen der procentischen Zusammensetzung durch die Aequivalentzahlen der betreffenden Elemente wohl das Verhältniss der Elemente nach Aequivalenten, nicht aber die absolute Anzahl der einzelnen Aequivalente gefunden, d. h. mit anderen Worten: es kann nur die relative, nicht aber die absolute Formel festgestellt werden. Um nun diese letztere zu ermitteln, ist es nöthig, die Aequivalentzahl der Verbindung selbst festzustellen, und diese mit der aus der relativen Formel durch Addition der einzelnen Bestandtheile gefundenen Zahl zu vergleichen. Beide werden dann entweder übereinstimmen, oder die eine wird zu der anderen in einem multiplen Verhältnisse stehen. Es soll z. B. die Formel der Essigsäure gefunden werden.

Die procentische Zusammensetzung der Essigsäure ist:

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,67
Sauerstoff	53,33
	100,00

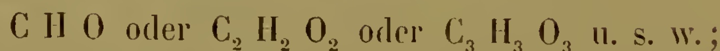
Nun ist aber:

$$\frac{40,00}{6} = 6,67$$

$$\frac{6,67}{1} = 6,67$$

$$\frac{53,33}{8} = 6,67 \quad \text{d. h.}$$

die relative Formel der Essigsäure kann sein:



$$C\,H\,O \text{ oder } C_2\,H_2\,O_2 \text{ oder } C_3\,H_3\,O_3 \text{ u. s. w.;}$$

denn alle diese Formeln drücken das Verhältniss 6,67 : 6,67 : 6,67 aus.

Während nun bei den meisten anorganischen Verbindungen in der Regel die einfachste Formel auch die richtige ist, findet das Gleiche nicht bei den organischen Stoffen statt. Um in diesem Falle die absolute Anzahl der in der Formel der Essigsäure vorhandenen Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu erfahren, bindet man die Essigsäure an einen anorganischen, seiner Aequivalentzahl nach bereits bekannten Körper, z. B. Silberoxyd, analysirt diese Verbindung und findet sie zusammengesetzt aus:

Silberoxyd	69,46
Essigsäure	30,54
	100,00

oder aus:

Silber	64,67
Kohlenstoff	14,37
Wasserstoff	1,80
Sauerstoff	19,16.

Es berechnet sich nach I. die Aequivalentzahl der Essigsäure im wasserfreien Zustande = 51; und im wasserhaltigen (wobei an der Stelle des AgO in der freien Säure 1 Aequiv. HO enthalten ist) = 60.

Nun würde aber die Formel $C_2\ H_2\ O_2$ durch Addition ihrer Elemente

$$C_2 = 6 \times 2 = 12$$
$$H_2 = 1 \times 2 = 2$$
$$O_2 = 8 \times 2 = 16$$
$$30$$

nur 30, also die halbe Aequivalentzahl der Essigsäure geben, und es lässt sich daher mit Recht schliessen, dass die Formel noch einmal so viel Aequivalente von jedem einzelnen Elemente, also $C_4\,H_4\,O_4$ enthalten müsse.

Nimmt man ferner die Resultate der oben aufgeführten vollständigen Analyse des essigsauren Silberoxydes zur Grundlage der Berechnung, so kann dieselbe, wie oben schon angegeben wurde, in nachfolgender Weise geschehen:

Silber: $\frac{64,67}{108} = 0,598$

Kohlenstoff: $\frac{14,37}{6} = 2,395$

Wasserstoff: $\frac{1,80}{1} = 1,800$

Sauerstoff: $\frac{19,16}{8} = 1,395$

Nun verhält sich aber 0,598 : 2,395 = 1 : 4; und da in dem Salze jedenfalls 1 Aequivalent Silber enthalten sein muss, so müssen auch 4 Aequivalente Kohlenstoff in demselben zugegen sein. Daraus und aus dem Verhältniss von 0,598 zu 1,800 Wasserstoff und zu 2,395 Sauerstoff folgt aber von selbst, dass 3 Aequiv. H und 4 Aequiv. O anwesend sein müssen.

Die absolute Formel der Essigsäure ist demnach $C_4\,H_4\,O_4$ im wasserhaltigen und $C_4\ H_3\ O_3$ im wasserfreien Zustande.

Die empirische absolute Formel des essigsauren Silberoxydes ist nach Obigem $C_4\ H_3\ O_4\ Ag$.

Wie oben, beim schwefelsauren Kali, so nimmt man aber auch hie meistens an, dass das Silber mit 1 Aequivalent O vereinigt in der Ver bindung enthalten sei, und schreibt daher die rationelle Formel: AgO $C_4 H_3 O_3$. —

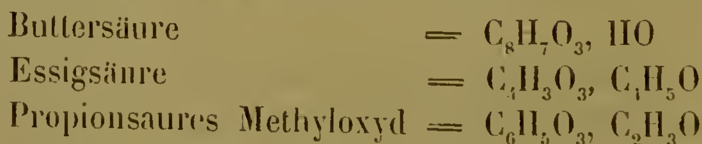
Die verschiedenen Theorieen über die innere Constitution der zu sammengesetzten Körper werden in dem 2. Theile, der von den orga nisch-chemischen Verbindungen handelt, näher auseinander gesetzt werden

Isomere, metamere und polymere Stoffe.

§. 28. Bei den organisch-chemischen Verbindungen kommt es öfter, be den anorganischen jedoch nur selten vor, dass 2 oder mehrere chemisc differente Stoffe eine gleiche procentische Zusammensetzung besitzen Die natürliche Folge davon ist, dass auch die Formeln dieser Stoffe die ja nach dem oben darüber Mitgetheilten aus der procentischen Zu sammensetzung abgeleitet werden, entweder ganz übereinstimmend sind oder nur als sogenannte empirische Formeln übereinstimmen, ode endlich in einem multiplen Verhältniss zu einander stehen.

Ist das erstere der Fall und haben wir keinerlei Gründe, die uns zu der Annahme multipler Verhältnisse oder constitutioneller Unterschiede führen, so nennt man solche Körper isomere. Z. B. Stärkmehl und Dextrin geben beide die Formel: $C_{12} H_{10} O_{10}$; und wir haben keinerlei Anhaltspunkt, um eine verschiedene Gruppirung dieser Elemente in ihnen auszudrücken.

§. 29. Im zweiten Falle ist ebenfalls procentische Zusammensetzung, Aequivalentzahl und empirische Formel gleich; allein die rationelle Formel, d. h. die auf bestimmte Verhältnisse und Verbindungen der Körper gegründete Theorie, nimmt für dieselben eine verschiedene Gruppirung der Aequivalente an. Man nennt solche Verbindungen metamere. Z. B. Buttersäure, Essigäther und propionsaures Methyloxyd sind metamere Körper. Bei gleicher procentischer Zusammensetzung geben sie alle drei die Aequivalentzahl 88 und die empirische Formel $C_8 H_8 O_4$. Allein die Buttersäure ist als Hydrat, d. h. Wasserverbindung, von $C_8 H_7 O_3$ anzusehen. Der Essigäther ist als eine Verbindung aus freier Essigsäure und Aether zu betrachten. Endlich ist das propionsaure Methyloxyd, wie schon der Name ankündigt, als eine Verbindung von wasserfreier Propionsäure und Methyloxyd anzunehmen. Demnach gestalten sich die rationellen Formeln derselben also:



Buttersäure $= C_8H_7O_3, HO$
Essigsäure $= C_4H_3O_3, C_4H_5O$
Propionsaures Methyloxyd $= C_6H_5O_3, C_2H_3O$

§. 30. Im dritten Falle nennt man die betreffenden Körper polymere. Sie haben gleiche procentische Zusammensetzung, gleiche

relative, aber ungleiche absolute Formel und verschiedene Aequivalentzahlen.

3. 2 Sauerstoffverbindungen des Schwefels, von denen :l S_2O_2, die andere die Formel S_5O_5 hat. Erstere ahl 48, letztere 120. Diese beiden Zahlen verhalten der wie 2 : 5. Man kennt drei organische Säuren

C_2NO	Aequivalentzahl	=	34
$C_4N_2O_2$	„	=	68
$C_6N_3O_3$	„	=	102

:mnach bei den metameren und polymeren Körpern)hysikalischen und chemischen Unterschiede in der pirung und verschiedenen Anzahl der vorhandenen ehmen Grund hat, so ist man bezüglich der eigent-rper noch weniger aufgeklärt. Einige der möglicher iegenden Ursachen werden wir später noch, bei den)pismus und atomistische Constitution kennen lernen.

töchiometrie und der stöchiometrischen Zahlen.

·itherigen Erklärungen nachgewiesenen Gesetze, dass Elemente sowohl, als der aus denselben entstandenen bestimmten Zahlenverhältnissen stattfinde, und die Consequenzen bilden eine besondere Lehre, die man *στοιχεῖον* Stoff und *μετρεῖν* messen) genannt hat, aber die Aequivalentzahlen der Körper auch stöchio- §. 31.

Zahlen auch Atomzahlen oder Atomgewichte genannt, Hypothese über die Art des Zustandekommens des ınd der chemischen Stoffe speciell aufgestellt hat, die ıng „Atomentheorie" in der Wissenschaft bekannt ist.

Atomistische Theorie.

ereits von den alten griechischen Philosophen Demo- d Epicur im Allgemeinen aufgestellten, von dem Eng-rst auf die chemischen Verbindungsverhältnisse mit Glück angewendeten Theorie ist die Materie nicht ins Unendliche theilbar, sondern nur bis zu einer gewissen Grenze. Diese factisch nicht erreichbare, sondern nur denkbare Grenze, führt zu der Annahme kleinster Theilchen, Atome genannt, von denen jedes mit einer Wärmesphäre umgeben ist. Diesen einzelnen Atomen wohnt eine Kraft inne, vermöge deren sie sich gegenseitig anzuziehen und an einander zu lagern streben. Die dieselben umgebende Wärmesphäre aber wirkt dieser §. 32.

Berichtigungen.

Pag. 30 Zeile 4 von unten lies Essigaether statt Essigsäure.
„ 240 „ 12 von oben „ da mit 14 Gew. Th. Kalk statt da mit 4 Gew. Th. u. s. w.

Anziehungskraft entgegen, und je grösser diese Wärmesphäre ist, desto mehr werden die Atome auseinander gehalten. Je mehr dieselben durch die Wärmespären, die durch äusserliche Wärmezufuhr vergrössert werden können, auseinander gehalten werden, desto geringer ist die sogenannte Cohäsion eines Körpers, und da, wie schon im Eingange erwähnt, Verminderung der Cohäsion Aenderung des Aggregatzustandes zur Folge hat, so kann also durch Vergrösserung der Wärmesphären ein anfänglich fester Körper tropfbar flüssig und unter Umständen luftförmig werden.

Flüssige Körper besitzen also relativ grössere Wärmesphären als feste, und luft- oder gasförmige grössere, als flüssige Körper. —

Werden luftförmige Körper flüssig, so verkleinern sich die Wärmesphären, werden flüssige fest, so findet dieses in noch höherem Maase statt. —

Beim Zustandekommen einer chemischen Verbindung aus 2 Elementen lagern sich die Atome der beiden Elemente entweder in dem Verhältnisse von 1 : 1 oder 1 : 2 oder 1 : 3 u. s. w., oder in dem Verhältnisse von 2 : 1, 2 : 3, 2 : 5 u. s. w. aneinander, so dass dann zusammengesetzte Atome entstehen, welche wieder von einer gemeinsamen Wärmesphäre umgeben sind, die entweder grösser oder kleiner sein kann, als die Wärmesphären der einzelnen getrennten Atome waren.

Durch diesen Vorgang aber werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Einzelatome so modificirt, dass das zusammengesetzte Atom mit seiner gemeinsamen Wärmesphäre nur wesentlich andere Eigenschaften besitzt, als die Einzelatome für sich hatten.

Bei blossen Mischungen, ohne eintretende chemische Vereinigung, behält mithin jedes Einzelatom seine eigenthümliche Wärmesphäre.

Zusammengesetzte Atome können durch rein mechanische Kräfte in der Regel nicht getrennt werden; bisweilen aber, wenn durch die Einwirkung derselben Erhöhung der Temperatur hervorgerufen wird. Sie können ausser Temperaturerhöhung öfter durch Electricität, Licht u. s. w. und am häufigsten durch Einwirkung anderer, mit stärkeren Anziehungskräften ausgerüsteter, chemischer Stoffe getrennt werden. Im letzteren Falle tritt dann in der Regel eine neue Atomenvereinigung ein, wie dieses später in der Verwandtschaftslehre näher gezeigt werden wird.

Dasselbe, was für die Vereinigung der Atome der Elemente gilt, ist auch für die Vereinigung der zusammengesetzten Atome mit zusammengesetzten Atomen, in den sogenannten Verbindungen der II., III. u. s. w. Ordnung, und für die ternären und quaternären u. s. w. Verbindungen gültig Wenn sich demnach, wie oben gezeigt wurde, 16

Gewichtstheile Schwefel = 1 Aequivalent S mit 3 × 8 = 24 Gewichtstheilen Sauerstoff = 3 Aequivalenten O verbinden und Schwefelsäure bilden, so geschieht dieses nach der atomistischen Theorie durch Aneinanderlagerung von 1 Atom S und 3 Atomen O, die dann eine gemeinsame Wärmesphäre besitzen. Wenn ferner das zusammengesetzte Atom der Schwefelsäure sich mit dem ebenfalls zusammengesetzten Atom des Kali (KO) vereinigt, so lagert sich 1 Atom SO_3 mit einem Atom KO zum zusammengesetzten Atom KO, SO_3 zusammen, welches abermals eine gemeinsame Wärmesphäre für die 6 darin enthaltenen Atome besitzt. Man hat sich dieser Theorie nach die Atome eines Körpers als mechanisch untheilbare Theilchen von unveränderlicher Grösse, Gestalt und Gewicht zu denken, und die Aggregate derselben bilden dann den durch die Sinne wahrnehmbaren Stoff.

Da jedes, auch das kleinste gedachte Theilchen eines Körpers als etwas Raumerfüllendes angenommen werden muss, so kann bei der chemischen Vereinigung nur eine Juxtaposition und nicht eine Durchdringung vorhanden sein, und die geänderten Eigenschaften können daher nur in der Aneinanderlagerung der Atome und geänderten Sphäre begründet sein. Damit hängt natürlicher Weise die factische Erfahrung, dass bei geeigneter Trennung eines Aggregates die ganze unverminderte Quantität jedes Einzelbestandtheiles eines zusammengesetzten Atoms wieder gewonnen werden kann, aufs Innigste zusammen. Und sehen wir oft schon bei der feinstmöglichen Mengung zweier verschiedener Stoffe die physikalischen Eigenschaften derselben sich wesentlich ändern, um wie viel mehr muss dieses dann bei der wirklichen chemischen Vereinigung, d. h. der Aneinanderlagerung der kleinsten Theilchen derselben der Fall sein. Dass aber mit der Aenderung der physikalischen Eigenschaften eines Körpers auch gleichzeitig die chemischen Eigenschaften desselben sich wesentlich ändern können, dafür giebt uns die Chemie zahlreiche Beispiele, sowohl an den Elementen, als an den Verbindungen.

Wenn z. B. der Phosphor in seinem gewöhnlichen Aggregatzustande in Berührung mit freiem Sauerstoff alsbald anfängt, sich mit demselben zu verbinden, was durch die Bildung weisser, im Dunkeln leuchtender Dämpfe sich manifestirt, wenn derselbe ferner bei geringer Erhöhung seiner Temperatur in Berührung mit Sauerstoff anfängt zu brennen, d. h. sich rasch mit Sauerstoff zu verbinden, wenn derselbe in obiger Form für den thierischen Organismus ein heftiges Gift ist: so bildet derselbe in einem anderen Zustand, als sogenannter amorpher Phosphor, ein dunkelrothes Pulver, welches sich an der Luft gar nicht verändert, sich mit Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht, sondern erst bei

sehr starker Erhöhung derselben vereinigt, ein Pulver, welches sich im thierischen Organismus ganz indifferent verhält u. s. w.

§. 33. Man hat solche verschiedene Zustände eines Elementes mit dem Namen Allotropismus belegt und sie entsprechen höchst wahrscheinlich in gewisser Hinsicht der Isomerie der Verbindungen.

Aehnliche Allotropieen sind noch für mehrere andere Elemente bekannt, und es ist wenigstens bei denjenigen Elementen, die festen Aggregatzustand besitzen, das Wahrscheinlichste, dass diese Modificationen in den physikalischen und chemischen Eigenschaften bedingt sind: entweder durch eine verschiedene Lagerung der einzelnen Atome bei ihrer Vereinigung zu Aggregaten, oder vielleicht durch eine Verschiedenheit ihrer Wärmesphären.

Die Annahme der Existenz der Atome ist, wie schon im Anfange erwähnt, eine Hypothese, da wir nie dazu gelangen werden, Atome zu sehen. Allein, wie man sieht, stimmt diese Hypothese so gut mit den chemischen Thatsachen der festen Verbindungsverhältnisse der Körper, mit dem Gesetz der multiplen Proportionen u. s. w. überein, eine Menge von chemischen und physikalischen Erscheinungen erklärt sich nach derselben so ungezwungen und befriedigend, dass diese Hypothese in der Chemie die allseitigste Anerkennung und Anwendung gefunden hat. Ueber die Form der Atome lassen sich kaum Vermuthungen aufstellen. Ebenso werden wir über deren absolutes Gewicht nie Beobachtungen anstellen können.

Atomzahlen und Aequivalentzahlen.

§. 34. Es lässt sich annehmen, dass das relative Gewicht der Atome ausgedrückt sei durch die Aequivalentzahlen der Körper, oder dass es wenigstens zu demselben in einer sehr nahen, durch Zahlen ausdrückbaren Beziehung stehe.

Wenn sich demnach Kalium und Sauerstoff in dem einfachsten Verhältnisse dem Gewichte nach = 39,2 : 8 verbinden, und nach der atomistischen Theorie in dieser Verbindung je 1 Atom von jedem der beiden Elemente angenommen werden muss, so würde demnach das Atom des Kalium nahezu 5 mal so schwer sein, als das des Sauerstoffs. Das Atom des Schwefels wäre, da dessen Aequivalentzahl 16 ist, noch einmal so schwer, als das des Sauerstoffs, und 16 mal schwerer, als das des Wasserstoffs, dessen Aequivalentzahl = 1 ist u. s. w.

In dieser Weise hat man in der Wissenschaft den Begriff der Aequivalentzahl und der Atomengewichtszahl häufig für identisch angenommen. Allein nicht ganz mit Recht.

Der Name Aequivalentzahl ist ein von hypothetischen Voraussetzungen ganz unabhängiger. Er drückt rein und einfach das thatsächlich gefundene und auf eine gewisse Einheit bezogene Gewichtsverhältniss aus, in welchem sich die Körper chemisch verbinden. Der Name Atomgewicht aber setzt die Annahme von Atomen, also etwas Hypothetisches voraus, und dieselbe Hypothese ist es, die uns nöthigt, für die nach Bruchtheilen von Aequivalentzahlen sich verbindenden Stoffe sogenannte Doppelatome anzunehmen.

Wenn z. B. das Eisen im sogenannten Eisenoxydul auf 28 Eisen 8 Sauerstoff enthält, in einer anderen höheren Verbindungsstufe, in dem sogenannten Eisenoxyd auf 28 Fe aber 12 O, so würde das Verhältniss beider in der Formel ausgedrückt eigentlich FeO und $FeO_{1^1/_2}$ ergeben. Der atomistischen Theorie gemäss aber können keine 1 ½ Atome O existiren, weil ja Atom schon das kleinste gedachte Theilchen ist, von demselben also kein Bruchtheil mehr gedacht werden kann. Man hat daher, wie schon oben erwähnt wurde, sich in solchen Fällen damit geholfen, dass man $Fe_2 O_3$ schrieb, wodurch das relative Verhältniss ebenso richtig ausgedrückt ist, als durch $FeO_{1^1/_2}$.

Nach der atomistischen Formel $Fe_2 O_3$ ist aber die Atomzahl der Verbindung 80, während nach der Formel $FeO_{1^1/_2}$ die Aequivalentzahl derselben nur 40, also nur halb so gross ist. Es ist mithin in diesem Falle die Aequivalentzahl und Atomgewichtszahl nicht gleich.

Um diesen Widerspruch zu heben, hat man angenommen, dass in 2 oder mehreren Verbindungsstufen eines und desselben Elementes mit einem anderen, z. B. mit dem Sauerstoff, das erstere Element verschiedene Atomgewichte haben könne. So nahm man in obigem Falle an, dass das Eisen im Eisenoxydul die Atomgewichtszahl 28, dagegen im Eisenoxyd nur die Atomgewichtszahl 18,7, d. h. eine um ein Drittel geringere Atomzahl besitze, und dass dann die Sauerstoffmenge in beiden Oxyden dieselbe sei.

Denn es verhält sich $Fe O_{1^1/_2}$, d. h. $28 + 12 = 40$ zu $18{,}7 + 8 = 26{,}7$ wie $28 : 18{,}7$, also wie $1 : {}^2/_3$.

Für dieses eine geringere Atomgewichtszahl besitzende Eisen hat man die Bezeichnung fe im Gegensatze zu Fe vorgeschlagen.

Die Annahme verschiedener Atomgewichte für ein und dasselbe Element hat aber jedenfalls etwas Bedenkliches und könnte vielleicht nur durch die Annahme einer Allotropie erklärlich sein. Allotropische Modificationen der Elemente können leicht in einander umgewandelt werden, was bei dem Eisenoxydul und -Oxyd trotz ihres differenten chemischen Verhaltens bekanntlich ebenfalls leicht möglich ist.

Verbindungen von Gasen nach dem Volumen.

§. 35. Einen weiteren Unterschied zwischen Atomgewichtszahl und Aequivalentzahl hat die Untersuchung der Verbindungsverhältnisse der Körper nach dem Volumen geliefert. Diese Untersuchungen, angestellt mit gasförmigen Stoffen, die man, statt dem Gewichte, dem Volumen nach bei der Synthese der Körper zusammenbrachte, oder die man bei der Analyse dem Volumen nach, welches die einzelnen Bestandtheile einer Verbindung bei der Trennung lieferten, mass, haben zwar im Allgemeinen Resultate geliefert, die die stöchiometrischen G-setze vollkommen bestätigten, die aber, wie schon gesagt, zu Verschiedenheiten der Atomgewichtszahlen und Aequivalentzahlen für manche Stoffe führten.

Wenn sich luftförmige oder dampfförmige Stoffe mit einander verbinden, so ist das Product dieser Verbindung selten ein fester, manchmal ein flüssiger, in den meisten Fällen aber ein ebenfalls luftförmiger Körper. Das Volumen der neu entstandenen Verbindung ist entweder kleiner oder gleich gross, selten grösser, als das Volumen der dieselbe constituirenden luftförmigen Stoffe im isolirten Zustand. Die Verbindung erfolgt aber in allen Fällen nach einfachen bestimmten Raumverhältnissen.

Z. B. 2 Volm. H und 1 Vol. O sich zu Wasser verbindend geben 2 Vol. Wassergas;

1 Vol. Cl und 1 Vol. H sich zu Salzsäuregas verbindend liefern 2 Vol. desselben;

1 Vol. S-Dampf und 6 Vol. H geben 6 Vol. Schwefelwasserstoffgas.

Das Gleiche beobachtet man auch bei der chemischen Zerlegung von Verbindungen, welche dabei gasförmige Stoffe liefern. Wird z. B. das Wasser in seine beiden Bestandtheile H und O zerlegt, so erhält man genau auf 2 Vol. H 1 Vol. O. —

§. 36. Verbindet sich ein gasförmiger Körper mit einem anderen in mehreren Verhältnissen, so geschieht dieses, wie bei den Verbindungen nach dem Gewichte, in der Art, dass die zweite, dritte u. s. f. Verbindungsstufe die doppelte, dreifache u. s. w. Volum-Menge des einen Bestandtheiles enthält. Z. B.

2 Vol. N verbinden sich mit 1 Vol O zu Stickstoffoxydul.
" " " " " " 2 " " zu Stickstoffoxyd.
" " " " " " 3 " " zu Salpetriger Säure.
" " " " " " 4 " " zu Untersalpetersäure.
" " " " " " 5 " " zu Salpetersäure.

Volum-Theorie.

§. 37. Die Beobachtung, dass verschiedene gasförmige Körper sich bei Erniedrigung der Temperatur gleichmässig zusammenziehen und bei Er-

höhung derselben (wenigstens unter 100° C.) fast ganz gleichmässig ausdehnen (für jeden Temperaturgrad der 100theiligen Scala um 0,003665 ihres Volumens); die fernere Erfahrung, dass auch bei gleicher Zunahme und Abnahme des Druckes die verschiedenen Gase sich ganz gleichmässig in ihrem Volumen mindern oder mehren, hat zu der Annahme geführt, dass in gleichen Voluminen verschiedener Gase von derselben Temperatur und unter demselben Drucke gleich viele Atome enthalten seien.

Ist dieses aber der Fall, dann müssen in einem doppelt so grossen Volumen noch einmal so viel Atome sein, als in dem einfachen.

Wenn wir nun, wie oben angegeben wurde, bemerken, dass H und O zu Wasser sich in dem Verhältniss von 2 Vol. H auf 1 Vol. O verbinden, und wenn das Wasser bei der chemischen Zerlegung 2 Vol. H auf 1 Vol. O ergiebt, so muss nach der Atomentheorie angenommen werden, dass 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff im Wasser verbunden seien. Daraus folgt aber, dass die Aequivalentzahl des Wasserstoffs noch einmal so gross ist, als seine Atomgewichtszahl, dass also Aequivalentzahl und Atomzahl nicht identisch sind.

Dasselbe, was für den Wasserstoff bei der Verbindung nach Raumtheilen beobachtet wurde, wurde auch, wie aus dem Obigen schon hervorgeht, für den Stickstoff, ferner für Chlor, Jod, Brom und noch mehrere andere luft- oder dampfförmige Substanzen nachgewiesen, so dass in diesem Sinne die Atomzahlen dieser Elemente nur als die Hälfte ihrer Aequivalentzahlen angesehen werden können.

Man hat daher auch in der Formel der Verbindungen derselben früher, wo man durch die Formel mehr die Atom- als die Aequivalentverhältnisse zu bezeichnen strebte, diese Verhältnisse dadurch bezeichnet, dass man die Zeichen dieser Elemente mit dem Exponenten 2 versah. Wasser schrieb man H_2O; Salzsäure Cl_2H_2; Salpetersäure N_2O_5 u. s. w., während man in der neueren Zeit, wo man durch die Formel nur die Aequivalente und nicht die Atome ausdrücken will, HO, ClH und NO_5 schreibt. —

Die Volumverhältnisse bieten eine Controle für die dem Gewichtsverhältnisse nach ermittelten Aequivalentzahlen.

Die Verbindungsverhältnisse der Gase und Dämpfe nach Raumtheilen §. 38. sind aber noch in anderer Hinsicht von Wichtigkeit für die Stöchiometrie. Sie dienen nämlich bei Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der Gase zugleich zu einer Controle der Aequivalentzahlen, die den Gewichtsverhältnissen nach ermittelt wurden.

Das specifische Gewicht eines Körpers wird, wie später noch genauer wird erklärt werden, durch jene Zahl ausgedrückt, durch welche

das Gewicht desselben im Verhältniss zu einem gleichen Volumen eines anderen als Einheit angenommenen Körpers bezeichnet wird.

§. 39. Bei den gasförmigen Stoffen ist der als Einheit angenommene Körper die atmosphärische Luft, und wenn man sagt, das specifische Gewicht des Sauerstoffs ist 1,1056 oder das des Wasserstoffs ist 0,0688, so heisst das so viel als: wenn irgend ein Volumen Luft von 0° C. und bei 760^{mm} Quecksilberhöhe des Barometers 1,0000 wiegt, so wiegt dasselbe Volumen O oder H bei derselben Temperatur und bei demselben Barometerstande 1,1056 und 0,0688. Führt man die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe, anstatt auf die Einheit der atmosphärischen Luft, auf die Einheit des leichtesten unter ihnen, nämlich auf die des Wasserstoffgases, durch Berechnung zurück, d. h. dividirt man mit dem specifischen Gewichte des H in die specifischen Gewichte der übrigen, so drücken die specifischen Gewichte der übrigen Gase, d. h. die erhaltenen Quotienten entweder die ganzen oder die doppelten Aequivalentzahlen der betreffenden Gase aus. Z. B.

Spec. Gewicht.	Gas.	Aequivalentzahl.
0,0688	H	1
1,1056	$O = \frac{1,1056}{0,0688}$	$= 16 = 2 \times 8$
0,9760	$N = \frac{0,9760}{0,0688}$	$= 14$
2,4403	$Cl = \frac{2,4403}{0,0688}$	$= 35,5$

Bei den Dämpfen der bei gewöhnlicher Temperatur festen Stoffe ist das Verhältniss ebenfalls entweder gleich, oder es ist ein Multiplum, z. B. beim Schwefel.

Das specifische Gewicht des Schwefeldampfes ist 6,6480; dividirt durch 0,0688 erhält man die Zahl 48, d. h. die dreifache Aequivalentzahl des Schwefels.

Es ergiebt sich aus dem Vorstehenden, dass die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe zugleich deren Atomgewichte oder halbe Aequivalentzahlen sind, oder dass sie zu diesen doch in einem einfachen Verhältnisse stehen. Daraus folgt aber, dass die Bestimmung des specifischen Gewichtes dieser Körper eine Controle für die auf anderem Wege gefundenen Aequivalentzahlen abgeben kann.

Berechnung der Formel zusammengesetzter Gase und Dämpfe aus ihrer procentischen Zusammensetzung und ihrem specifischen Gewichte.

§. 40. Was für die einfachen Gase und Dämpfe gilt, ist in der gleichen Weise auch wieder für die zusammengesetzten anwendbar, und wenn man das specifische Gewicht eines zusammengesetzten Gases oder

Dampfes und die procentische Zusammensetzung desselben kennt, so lässt sich daraus die atomistische oder Aequivalentenformel desselben berechnen. Z. B.

Das specifische Gewicht des Salzsäuregases ist zu 1,2474 gefunden worden.

Dasselbe besteht in 100 Theilen aus:

Chlor	97,26
Wasserstoff	2,74
	100,00

100 : 2,74 = 1,2474 : x — x = 0,0344

100 : 97,26 = 1,2474 : x — x = 1,2132.

Nun ist aber 0,0344 die Hälfte des specifischen Gewichtes des Wasserstoffs und 1,2132 die Hälfte des specifischen Gewichtes des Chlors. Mithin wird 1 Vol. Salzsäuregas gebildet aus ½ Vol. H und ½ Vol. Cl, d. h. sie vereinigen sich nach der Atomentheorie zu gleichen Atomen oder Aequivalenten, und die atomistische Formel ist demnach H_2Cl_2 oder nach Aequivalenten HCl

(Weitere Ausführungen hierüber werden in der organischen Chemie sub Tit. Aequivalentzahlen gegeben werden).

Aus dem Mitgetheilten erhellet, dass das specifische Gewicht eines zusammengesetzten Gases oder Dampfes gleich ist der Summe der specifischen Gewichte seiner Bestandtheile in einem Volumen, und dass das Verhältniss der Volumina der Bestandtheile genau die relative Anzahl der Atome in der Verbindung bezeichnet.

In der neueren Zeit hat man diesen auf die Volumverhältnisse gegründeten Unterschied zwischen Atomgewicht und Aequivalentzahl der Körper grösstentheils wieder fallen lassen, da mehrere Körper, wie z. B. der Schwefel, nach dem specifischen Gewichte seines Dampfes eine von der eigentlichen Aequivalentzahl zu bedeutend differirende, mit den übrigen Verbindungsverhältnissen desselben nicht wohl vereinbare Zahl hätte erhalten müssen.

Die Atomvolumina sind die relativen Volumina äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Stoffe.

Ein sehr bemerkenswerthes Verhältniss zwischen den verschiedenen gas- und dampfförmigen Körpern stellt sich heraus, wenn man die relativen Volumina berechnet, welche äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Stoffe einnehmen. Man hat diese relativen Volumina die Atomvolumina oder specifischen Volumina genannt, und man erhält sie durch Division der Aequivalentzahlen mit den specifischen Gewichten. §. 41.

Dividirt man z. B. die Aquivalentzahl des Sauerstoffs = 8 durch dessen specifisches Gewicht = 1,108, so erhält man: $\frac{8}{1,108} = 7,2$.

Die Aequivalentzahl des Phosphors ist 32, sein specifisches Gewicht 4,4 (auf das der Luft bezogen); nun giebt aber $\frac{32}{4,4} = 7,22$.

Die Aequivalentzahl des Chlors = 35,5 dividirt durch das specifische Gewicht desselben = 2,458 giebt: $\frac{35,5}{2,458} = 14,44$ u. s. w.,

§. 42. kurz, man ist dabei zu dem merkwürdigen Resultate gekommen, dass die specifischen Volumina der luft- und dampfförmigen Körper bei solchen, die auch in anderen Beziehungen gewisse Aehnlichkeit darbieten, die sich z. B. in chemischen Verbindungen ohne Aenderung der ursprünglichen Form und mancher Eigenschaften der Körper vertreten können (Isomorphismus), vollkommen übereinstimmen, und dass die verschiedenen specifischen Volumina sich zu einander wie Multipla verhalten. Eine namentliche Aufzählung einiger derselben mit ihren betreffenden Aequivalentzahlen, specifischem Gewichte und specifischen Volumina wird dieses deutlich machen.

Name des Körpers und Zeichen oder Formel.	Spec. Gewicht auf das der Luft als 1 bezogen.	Aequivalentzahl.	Specifisches Volum.
Schwefel S	6,639	16	2,41
Sauerstoff O	1,108	8	7,22
Phosphor P	4,294	31	7,22
Arsen As	10,388	75	7,22
Arsenige Säure AsO_3	13,713	99	7,22
Wasserstoff H	0,0693	1	14,43
Chlor Cl	2,458	35,5	14,44
Brom Br.	5,540	80	14,44
Jod J	8,802	127,1	14,43
Stickstoff N	0,971	14	14,42
Wassergas HO	0,622	9	14,47
Kohlensäure CO_2	1,529	22	14,38
Schwefelwasserstoff SH	1,178	17	14,43
Stickstoffoxydul NO	1,527	22	14,40
Stickstoffoxyd NO_2	1,038	30	28,90
Chlorwasserstoff HCl	1,263	36,5	28,89
Ammoniak NH_3	0,590	17	28,81

Wird in der vorstehenden Tabelle das Atomvolum des Schwefeldampfes mit 3 multiplicirt, so ist es gleich dem des Sauerstoffs, Phosphors u. s. w.

Man ersieht aus dieser Tabelle zugleich, dass, abgesehen von den geringen, vielleicht in den nicht ganz genauen Bestimmungen einzelner specifischer Gewichte beruhenden Differenzen, der Hauptsache nach die einzelnen Atomvolumina sich zu einander verhalten wie 1 : 2 : 4; so dass also z. B. das Ammoniak gegenüber dem Sauerstoff auf das vierfache, die Kohlensäure u. s. w. auf das doppelte Volumen condensirt angenommen werden können.

Nur der Schwefel macht, wie in Bezug auf das Verhältniss seiner Aequivalentzahl zu dem specifischen Gewichte seines Dampfes, so auch hier eine Ausnahme.

Wie das Atomvolumen durch Division der Aequivalentzahl mit dem specifischen Gewichte gefunden wird, so können umgekehrt aus den Aequivalentzahlen und den Quotienten 7,22, 14,44 und 28,88 die specifischen Gewichte berechnet werden, und dadurch die durch den Versuch gefundenen specifischen Gewichte, die mit den oft unvermeidlichen Versuchsfehlern behaftet sind, auf die berechneten specifischen Gewichte reducirt werden. Z. B. das specifische Gewicht der Kohlensäure ist durch den Versuch zu 1,529 gefunden, und ergiebt daraus ein Atomvolumen von 14,38. Nimmt man nun das Atomvolum anstatt 14,38 als 14,44 an und dividirt mit demselben in die Aequivalentzahl = 22, §. 43.
so erhält man: $\frac{22}{14,44} = 1,523$ als berechnetes specifisches Gewicht der Kohlensäure.

Auch für flüssige Körper ergeben sich, wenn die Spannkraft der Dämpfe derselben die gleiche ist, d. h. bei den Siedepunkten derselben, ähnliche Verhältnisse. §. 44.

Sind z. B. solche Körper isomer (vergl. oben §. 28), so zeigen sie auch bei ihren Siedepunkten gleiches specifisches Volum. —

Sind dieselben homolog, d. h. um gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff, bei der Quantität nach gleichbleibenden etwaigen übrigen Zusammensetzungselementen, von einander verschieden, so ergeben auch die specifischen Volume derselben eine proportionale Differenz u. s. w.

Selbst bei den festen Körpern zeigt sich, wie bei den flüssigen, für manche Gruppen von Körpern, namentlich bei den sogenannten isomorphen Stoffen, in Beziehung auf ihr specifisches Volumen eine gewisse Uebereinstimmung, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht. §. 45.

Name und Zeichen des Körpers.	Spec. Gew. Wasser = 1.	Aequiv.-Zahl.	Specif. Volum.
Eisen Fe	7,80	28	3,58
Mangan Mn	8,01	27,6	3,44
Kobalt Co	8,51	29,5	3,46
Nickel Ni	8,82	29,6	3,35
Kupfer Cu	8,93	31,7	3,55
Iridium Ir	21,8	99	4,54
Platin Pt	21,5	98,7	4,6
Palladium Pa	11,8	53,3	4,6
Rhodium Rh	11,2	52,2	4,6
Zink Zk	6,8	32,6	4,8
Gold Au	19,34	197	10,2
Silber Ag	10,57	108,1	10,2
Kalium Ka	0,86	39,2	45,3
Natrium Na	0,97	23	23,7 also fast die Hälfte von 45,3.

§. 46. Bei Verbindungen, die sogenannten Isomorphismus zeigen, finden sich ebenfalls derartige Uebereinstimmungen der specifischen Volumina; z. B.

	Spec Gew.	Aeq.-Zahl.	Spec. Volum.
Kohlensaures Zinkoxyd ZkO, CO_2	4,40	62,6	14,2
Kohlensaure Magnesia MgO, CO_2	2,94	42	14,3
Kohlensaures Eisenoxydul FeO, CO_2	3,76	58	15,4
Kohlensaures Manganoxydul MnO, CO_2	3,74	57,6	15,4

u. s. w.

Es braucht wohl kaum erinnert zu werden, dass diese sämmtlichen Zahlen gleich den Aequivalentzahlen und specifischen Gewichtszahlen relative Zahlen sind, mithin nur in Bezug auf einander, oder auf eine angenommene Einheit zu verstehen sind. —

Zusammenhang zwischen den Aequivalentzahlen und der specifischen Wärme.

§. 47. Man hat ferner auch Beziehungen zwischen den Aequivalentzahlen und der specifischen Wärme der chemischen Körper nachgewiesen.

Unter specifischer Wärme eines Körpers versteht man jene Menge Wärme, welche nöthig ist, um einen Gewichtstheil desselben in seiner Temperatur um 1° C. zu erhöhen. Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper bedürfen hierzu verschiedene Wärmemengen. Diejenigen Zahlen, welche diese verschiedenen Wärmemengen ausdrücken, sind die Zahlen der specifischen Wärme der Körper. Da auch diese Zahlen relative sind, so muss, um das Verhältniss präcis und gleichbleibend ausdrücken zu können, die Wärmemenge eines Körpers als Einheit

angenommen werden. Als solchen Körper hat man, wie für das specifische Gewicht fester und flüssiger Stoffe, das destillirte Wasser gewählt.

Wenn z. B. ein Pfund Wasser, um von 0° C. auf 1° C. gebracht zu werden, 1 Theil Wärme braucht, so braucht dieselbe Gewichtsmenge Schwefel, um von 0° auf 1° C. gebracht zu werden, nur 0,20 Wärme zugeführt zu erhalten. Wenn also 1 Pfund Wasser 100 Gramme brennenden Weingeist zu diesem Zwecke nöthig hat, so bedarf 1 Pfund Schwefel nur 20 Gramme, 1 Pfund Eisen nur 11 und 1 Pfund Blei nur 3 Gramme. —

Wenn andererseits gleiche Gewichte von Schwefel, Eisen und Blei von einer und derselben Temperatur, z. B. von 100° C., mit Eis in passende Berührung gebracht werden, so schmilzt der Schwefel z. B. 20 Gramme Eis zu Wasser, das Eisen 11 Gramme, das Blei 3 Gramme. Die Zahlen, welche dieses verschiedene Vermögen der verschiedenen Substanzen von gleichem Gewicht und gleicher Temperatur, also deren verschiedene Wärmecapacität ausdrücken, heissen die specifischen Wärmen der Körper.

Thermische Aequivalente.

§. 48. Hat man in dieser Weise die specifischen Wärmen der verschiedenen Körper ermittelt, so lässt sich daraus leicht durch Rechnung finden, wie viel Wärme die durch die Aequivalentzahlen der chemischen Körper ausgedrückten Gewichtsmengen zugeführt erhalten müssen, um auf gleiche Temperatur gebracht zu werden. Man braucht zu diesem Behufe die specifischen Wärmezahlen nur mit den Aequivalentzahlen derselben zu multipliciren. Thut man dieses, so erhält man die in nachstehender Tabelle verzeichneten Producte. Dividirt man aber mit der specifischen Wärme in die des Wasserstoffs, so erhält man die sogenannten thermischen Aequivalente, welche in der 5ten Spalte untenstehender Tabelle verzeichnet sind.

Namen der Körper.	Specif. Wärme. Wasser = 1,000.	Aequiv.-zahl.	Product aus Aeq.-Zahl u. spec. Wärme.	Thermisches Aeq.
Schwefel	0,2026	16	3,24	16
Selen	0,0762	39,5	3,01	39,3
Stickstoff	0,2440	14	3,41	13,9 od. 14
Wasserstoff	3,4046	1	3,40	1
Sauerstoff	0,2182	8	1,74	15,6
Chlor	0,1214	35,5	4,310	28
Brom	0,0552	80	4,416	61,5
Jod	0,0541	127,1	6,88	63
Phosphor, gelber	0,1887	31	5,85	18

Namen der Körper.	Specif. Wärme. Wasser = 1,000.	Aequiv.-zahl.	Product aus Aeq.-Zahl u. spec. Wärme.	Thermisches Aeq.
Phosphor, rother amorpher	0,1700	31	5,27	20
Kohlenstoff als Diamant . .	0,1469	6	0,88	23,17
„ als Graphit . .	0,2019	6	1,21	16,8
„ als vegetab. Kohle	0,2415	6	1,44	14
„ als Thierkohle .	0,2608	6	1,56	13
Aluminium	0,2143	13,7	2,94	15,8
Eisen	0,1138	28	3,19	29,9
Kobalt	0,1070	29,5	3,16	31
Nickel	0,1086	29,6	3,21	31
Mangan	0,1441	27,6	3,97	23,6
Kupfer	0,0952	31,7	3,02	35,7
Zink	0,0955	32,6	3,12	35,6
Cadmium	0,0567	56	3,18	60
Blei	0,0314	103,7	3,26	108
Zinn	0,0562	58	3,26	60,6
Platin = Blech	0,0324	98,7	3,20	105
Platin = Schwamm . . .	0,0329	98,7	3,24	103
Palladium	0,0592	53,3	3,16	57,5
Quecksilber	0,0333	100	3,33	102
Silber	0,0570	108,1	6,16	59,5
Gold	0,0324	197	6,38	105
Wismuth	0,0308	208	6,41	110,5
Antimon	0,0508	120,3	6,11	67
Arsen	0,0814	75	6,10	41,8

Bei Betrachtung dieser Tabelle ergiebt sich zuerst, dass der Wasserstoff weitaus die grösste specifische Wärme unter allen Elementen besitzt; dass im Allgemeinen, je grösser die Aequivalentzahl eines Körpers, desto geringer seine specifische Wärme ist; ferner, dass ein und dasselbe Element in verschiedenen Zuständen eine verschiedene specifische Wärme haben kann, wie dieses beim Phosphor und der Kohle sehr ausgeprägt hervortritt.

Bei den in der oben mitgetheilten Tabelle aufgeführten Elementen beziehen sich die Zahlen, welche die specifische Wärme derselben ausdrücken, durchschnittlich auf Temperaturen zwischen 0° und 100°. Sowohl bei höheren als bei niederern Temperaturgraden fallen die specifischen Wärmen der Körper anders aus. Wie also der amorphe oder krystallinische Zustand, so wirkt auch die Temperatur des Körpers ändernd auf dessen specifische Wärme.

Endlich ist noch zu bemerken, dass trotz der ausgezeichneten und sorgfältigen Bestimmungen, die insbesondere in der neueren Zeit Regnault über die specifische Wärme der Körper vorgenommen hat, wahrschein-

lich noch manche Correctur dieser Zahlen der specifischen Wärme im Laufe der Zeit erfolgen wird.

Betrachten wir nun, dieses vorausgeschickt, die 3. Spalte obiger Tabelle, so ersehen wir, dass der Sauerstoff ein Product ergiebt 1,74, welches nahezu die Hälfte des für eine grosse Anzahl der übrigen Elemente erhaltenen 3,4—3,0 darstellt; dass ferner die 5 letzten Elemente der Tabelle das Product 6,1—6,4, also wieder nahezu das Doppelte von 3,0—3,4 liefern. Weiter bemerkt man, dass Chlor, Jod, Brom, Phosphor und Kohle Zahlen geben, die in keinem geraden Multiplen-Verhältniss zu den übrigen stehen. Endlich zeigt die letzte Spalte der Tafel, dass die sogenannten thermischen Aequivalente der Körper, d. h. diejenigen Mengen der Körper, welche bei der Erwärmung um dieselbe Anzahl von Graden gleich viel Wärme aufnehmen, zwar den chemischen Aequivalenten sich im Ganzen ziemlich nähern, oder zu denselben in einem nahezu halben oder doppelten (Sauerstoff) Verhältniss stehen, dass aber auch hier wieder das Chlor, Brom, Jod, der Phosphor und Kohlenstoff eine auffallende Ausnahme machen.

Es ist daher jedenfalls noch nicht gerechtfertiget, die thermischen Aequivalente an die Stelle der chemischen treten zu lassen, und darnach z. B. das Silberoxyd Ag_2O anstatt AgO zu schreiben, weil ein chemisches Aequivalent Silber gleich ist 2 thermischen Aequivalenten, wenn man auch das aus der specifischen Wärme gefolgerte thermische Aequivalent bisweilen zur Controle des chemischen verwenden kann. —

Was für die Elemente oben mitgetheilt wurde, ist auch für viele, bis jetzt bezüglich ihrer specifischen Wärme untersuchte Verbindungen in analoger Weise gültig, indem auch hier ziemlich nahestehende Producte durch Multiplication der specifischen Wärmen mit den Aequivalentzahlen erhalten werden.

Beziehungen zwischen den Aequivalentzahlen und der Elektricität. Gesetz der Elektrolyse.

Die durch einen und denselben elektrischen Strom ausgeschiedenen Bestandtheile verschiedener chemischer Verbindungen (Elektrolyte) entsprechen den chemischen Aequivalentgewichten, und für verschieden starke Ströme sind die Quantitäten derselben den Stromstärken proportional. — §. 49

Dieses von Faraday zuerst nachgewiesene, sogenannte elektrolytische Gesetz ergiebt, dass für je einen Gewichtstheil Wasserstoff, der sich bei der Wasserzerlegung entwickelt, und für je 8 Gewichtstheile Sauerstoff, die dabei aus ihrer Verbindung mit dem Wasserstoff frei werden, 32,6 Gewichtstheile, d. h. ein Aequivalent Zink aufgelöst werde. Werden Kupfersalze, Silbersalze u. s. w. zerlegt, so scheiden sich auch von dem

Kupfer oder Silber genau die dem Aequivalentgewichte derselben entsprechenden Mengen aus.

Diejenige Elektricitätsmenge, welche erforderlich ist, um die Gewichtseinheit Wasserstoff, oder eine derselben entsprechende Menge Kupfer u. s. w. abzuscheiden, nennt man das chemische Aequivalent der Elektricität.

Sauerstoffverhältniss zwischen Säuren und Basen.

§. 50. Endlich steht der Sauerstoffgehalt der Säuren zu dem der Basen stets in einem solchen Verhältnisse, dass daraus Anhaltspunkte für die Feststellung der Formeln geschöpft werden können. So besitzen z. B. die salpetersauren neutralen Salze stets fünfmal so viel Sauerstoff in der Säure, als in der Basis; die neutralen schwefelsauren Salze dreimal so viel. Das schwefelsaure Kali enthält z. B. in 100 Theilen:

Kali	54,2	= 9,1 O
Schwefelsäure	45,8	= 27,4 O
	100,0	

Es verhält sich aber 27,4 : 9,1 = 3 : 1.

III. Chemische Verwandtschaft.

Aus dem bereits Mitgetheilten geht hervor, dass die sogenannte atomistische Theorie uns über die Verbindungs- und Trennungsverhältnisse der chemischen Körper eine mit den beobachteten Thatsachen sehr gut stimmende Erklärung giebt. Da nun die Verbindung heterogener Körper zu einem gleichartigen chemischen Aggregat stets nach constanten Zahlenverhältnissen erfolgt, so wirft sich nun die Frage auf, welche Ursachen diesen beobachteten Thatsachen zu Grunde liegen. Bevor diese Frage näher erörtert werden kann, ist es nöthig, die auf die chemische Verbindung und Zersetzung influirenden Momente genauer ins Auge zu fassen.

§. 51. Die Neigung verschiedener chemischer Körper sich mit einander zu verbinden ist verschieden gross. Es ist dieses eine schon längst durch die Forschungen constatirte Erfahrung. Wenn z. B. Baryt auf der einen Seite und Salzsäure und Schwefelsäure auf der anderen stehend angenommen werden, so wird, wenn diese drei Körper zusammengemischt werden, der Baryt sich mit der Schwefelsäure verbinden, und erst wenn diese sich in dem ihr entsprechenden Aequivalentverhältnisse vollständig

mit Baryt verbunden hat, und noch ein Antheil Baryt im Ueberschuss zugegen ist, wird auch die Salzsäure sich mit Baryt vereinigen. Wird zu der Verbindung von Salzsäure und Baryt noch mehr Schwefelsäure gesetzt, so treibt die Schwefelsäure die mit dem Baryt in Verbindung getretene Salzsäure aus. — Ist andererseits Kohlensäure in Verbindung mit Baryt und es kommt Salzsäure hinzu, so treibt die Salzsäure die Kohlensäure aus. Man sagt in diesem Falle: die Salzsäure ist eine stärkere Säure als Kohlensäure, und die Schwefelsäure eine stärkere Säure als Salzsäure. Allein dieses ist nur für das Verhältniss beider zu Baryt, und zwar auch hier nur wieder für specielle Fälle giltig. — Bringt man z. B. zu der Verbindung von Silberoxyd mit Schwefelsäure (genannt schwefelsaures Silberoxyd) Salzsäure, so treibt umgekehrt die Salzsäure die Schwefelsäure aus ihrer Verbindung. Oder bringt man zu der in Wasser löslichen Verbindung von Salzsäure und Baryt die ebenfalls in Wasser lösliche Verbindung von Kohlensäure mit Kali, so treibt die Kohlensäure die Salzsäure aus der Verbindung mit dem Baryt, indem sie selbst sich mit demselben verbindet und kohlensauren Baryt bildet.

Diese Neigung gewisser Körper, sich mit andern chemisch zu verbinden, oder, nach der atomistischen Theorie gesprochen, zusammengesetzte Atome zu bilden, hat man chemische Verwandtschaft derselben genannt, und sie ist, wie schon aus den eben mitgetheilten Beispielen erhellt, nicht unter allen Umständen gleich und nicht von der Art, dass ein Körper als mit der grössten und ein anderer als mit der geringsten chemischen Verwandtschaftskraft ausgerüstet bezeichnet werden kann, sondern die Erfolge dieser sogenannten Verwandtschaft können je nach Umständen sehr verschieden sein. §. 52.

Mit dieser chemischen Verwandtschaft hängt aufs Innigste die sogenannte chemische Zersetzung zusammen, worunter man die Aufhebung einer bestandenen chemischen Verbindung versteht, in der Art, dass verbunden gewesene chemische Stoffe durch irgend welche Einwirkungen wieder getrennt werden. — §. 53.

Die Zersetzung findet stets nach dem Verhältniss der Aequivalente der Stoffe statt.

Die chemische Zersetzung wird in den meisten Fällen durch den Einfluss stärkerer, ins Spiel kommender chemischer Anziehungskräfte bewirkt, und es findet auch hier die Zersetzung nach Aequivalenten statt. §. 54.

Wenn zur Verbindung von NO_5 mit BaO, genannt salpetersaurer Baryt, SO_3, d. h. Schwefelsäure kommt, so wird die erstere Verbindung, je nach der Menge von Schwefelsäure, ganz oder theilweise zersetzt. Ersterer Fall tritt ein, wenn eine für den vorhandenen Baryt äquiva-

lente Menge SO_3 hinzukommt, letzterer, wenn die Menge von SO_3 geringer ist.

67,5 BaO sind verbunden mit 54 NO_5;

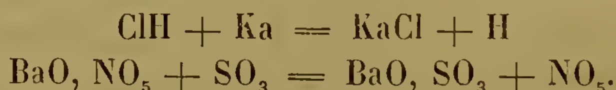
kommen hierzu 40 SO_3, so entstehen 107,5 BaO, SO_3 und 54 NO_5 werden frei.

Kommen dagegen nur 20 SO_3 hinzu, so werden auch nur 33,75 BaO aus der Verbindung mit NO_5 getrennt, folglich werden auch nur 27 NO_5 frei.

SO_3 verbindet sich in diesem Falle, wenn in hinreichender Menge zugegen, so vollständig mit BaO, dass alle NO_5 frei wird, weil der entstandene BaO, SO_3 in Wasser sowohl als Salpetersäure *unlöslich* ist.

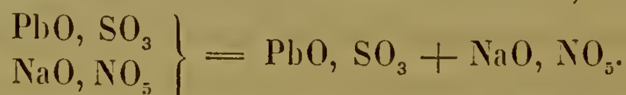
Bringen wir dagegen im vorigen Falle, anstatt SO_3, ClH (Salzsäure) zu BaO, NO_5, so theilen sich, wenn das Zusammenbringen in wässeriger Lösung erfolgt, ClH und NO_5 in den BaO, je nach der Stärke ihrer relativen Verwandtschaftskräfte. Wird diese Mischung bei gelinder Wärme eingetrocknet, so bleibt, je nach der Menge der Salzsäure, blos salzsaurer Baryt im Rückstande, indem die Salpetersäure unter Zersetzung gas- oder dampfförmig entweicht, oder bei ungenügender Menge von Salzsäure verbleibt ein Gemisch von salzsaurem und salpetersaurem Baryt zurück.

§. 55. Man nannte eine solche Zersetzung eine partielle einfache, oder da der eine Körper sich von zweien anderen gleichsam einen auswählt, eine partielle Zersetzung in Folge *einfacher Wahlverwandtschaft*. Für die Erklärung solcher Vorgänge sind die oben erwähnten chemischen Zeichen und Formeln sehr brauchbar, wie nachstehendes Schema zeigt:



$$ClH + Ka = KaCl + H$$
$$BaO, NO_5 + SO_3 = BaO, SO_3 + NO_5.$$

Mit dem Namen *doppelte Wahlverwandtschaft* oder gegenseitige Zersetzung bezeichnete man jenen Vorgang, bei welchem ein gegenseitiger Austausch von Bestandtheilen stattfand; z. B.



$$\left.\begin{matrix} PbO, SO_3 \\ NaO, NO_5 \end{matrix}\right\} = PbO, SO_3 + NaO, NO_5.$$

In diesem letzteren Falle ist bei äquivalenten Mengen die Zersetzung zugleich eine *totale*.

§. 56. Endlich gebraucht man auch die Bezeichnung *prädisponirende Wahlverwandtschaft*, wenn zur Hervorrufung der Verwandtschaftskräfte zwischen zwei Körpern die Anwesenheit eines anderen Körpers nöthig ist.

Z. B. Zk + HO zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in ZkO + H, wohl aber, wenn Schwefelsäure oder irgend ein anderer zum ZkO Verwandtschaft besitzender Körper mitwirkt. Also



$$Zk + HO + SO_3 = ZkO, SO_3 + H.$$

In diesem Falle ist SO_3 der prädisponirende, Zk der prädisponirte Körper.

Endlich hat man mit der Bezeichnung reciproke Verwandt- §. 57.
schaft jene Fälle belegt, wo eine Zersetzung, je nach den Umständen, eintreten, unter anderen Umständen sich aber wieder umkehren kann. So treibt z. B. Schwefelsäure in einer wässerigen Lösung von borsaurem Natron die Borsäure aus:



$$NaO, BO_3 + SO_3 HO = NaO, SO_3 + BO_3, HO$$

Wird dagegen das entstandene NaO, SO_3 mit BO_3 geglüht, so entweicht SO_3, und es entsteht wieder NaO, BO_3. SO_3 ist nämlich in der Hitze flüchtig, BO_3 bei Abwesenheit von Wasser nicht. —

Mechanismus der chemischen Verbindung nach der Atomtheorie.

Die chemische Verwandtschaft ist nach der atomistischen Theorie §. 58.
die Ursache, weshalb heterogene chemische Atome zu einem zusammengesetzten Atom zusammentreten. Wenn also jedes isolirte Atom mit einer Aethersphäre umgeben ist, welche nach der Atomentheorie die unmittelbare Berührung der einzelnen Atome hindert, so muss bei der chemischen Verbindung diese Aethersphäre durchbrochen werden, indem ja nach dieser Theorie je ein Atom mit einem, oder zweien, oder dreien u. s. w. zu einem zusammengesetzten Atom sich vereinigt. Das zusammengesetzte Atom besteht also aus unmittelbar an einander gelagerten und nach vollendeter Aneinanderlagerung von einer gemeinsamen Aethersphäre umhüllten Atomen. —

Einfluss des festen Aggregatzustandes auf die Verwandtschaft und Zersetzung.

Man bemerkt im Allgemeinen, dass zum Zustandekommen einer che- §. 59.
mischen Verbindung der feste Aggregatzustand nicht sehr geeignet ist, und dass nur durch möglichste Aufhebung desselben, also durch feinstes Pulverisiren, Zusammenreiben, oder besser noch durch Umänderung des festen Aggregatzustandes in den flüssigen, entweder eines, oder beider Körper, die man zur chemischen Vereinigung bringen will, dieser Zweck erreicht wird. Schon die alten Chemiker sagten: *corpora non agunt, nisi fluida.*

Wenn auch dieser Satz nicht unbedingt unter allen Umständen richtig ist, so ist er doch für die grösste Zahl von Fällen richtig.

Ein festes Stück Kalk und ein cohärenter Krystall von Oxalsäure verbinden sich nicht miteinander, wie gross auch das Bestreben beider, sich zu vereinigen, dann ist, wenn sie beide, oder wenigstens einer derselben im flüssigen Zustande sich befinden. —

Im elastisch-flüssigen, d. h. gasförmigen Zustande bemerken wir

bald ein Förderungsmittel, bald ein Hinderniss für die Aeusserung der chemischen Verwandtschaft. — Während z. B. das gasförmige Chlor sich mit vielen Metallen selbst bei gewöhnlicher Temperatur verbindet und dieselben zum Erglühen bringt, verbindet sich dasselbe Chlor mit gasförmigem Sauerstoff nicht unmittelbar.

Dagegen verbinden sich die meisten Stoffe leicht, wenn sie entweder für sich, oder durch Mitwirkung eines anderen, dieselben auflösenden Stoffes, z. B. Wasser, Weingeist u. s. w., in den flüssigen Zustand gebracht worden sind. —

Ist aber der unlösliche oder der gasförmige Zustand eines Körpers erst die Folge der stattgehabten chemischen Verbindung, dann findet man auch in der Regel, dass dadurch die sogenannte chemische Verwandtschaft wesentlich erhöht wird.

Oxalsäure und Kalk, Schwefelsäure und Baryt verbinden sich so vollständig und leicht mit einander, weil oxalsaurer Kalk in Wasser, und schwefelsaurer Baryt sowohl in Wasser, als in Säuren unlöslich ist. Glühender Kohlenstoff und Sauerstoff verbinden sich sehr leicht und gern miteinander, weil das Product aus beiden gasförmig ist, und bei Mangel an Widerstand als Gas sich entfernt, während glühendes Silicium und Sauerstoff sich nur wenig miteinander verbinden, weil das Product aus beiden, die Kieselsäure, nicht flüchtig ist, daher als geschmolzene Schichte auf dem unverbrannten Silicium haftet, und so die weitere Verbindung dieses Elementes mit Sauerstoff selbst bei noch so starkem Glühen verhütet.

Aus den eben mitgetheilten Beispielen geht hervor, dass zur Aeusserung der chemischen Verwandtschaft eine gewisse Beweglichkeit und Verschiebbarkeit der kleinsten Theilchen und eine unmittelbare Berührung derselben nöthig ist, dass aber, hat diese Berührung einmal stattgefunden, und sind die vorher getrennt gewesenen Atome nun verbunden, gerade die eingetretene Unbeweglichkeit, d. h. der unlösliche Zustand, oder andererseits die Entfernung der Verbindung durch gasförmiges Entweichen von dem Orte der Bildung die entstandenen Körper weiteren Einwirkungen entrückt und dieselben chemisch unthätig werden lässt. — Bleiben sie dagegen an dem Entstehungsherde in Wechselwirkung mit den übrigen noch vorhandenen Stoffen, so können sie entweder mechanisch, oder auch durch chemische Thätigkeit hindernd auf den weiteren Process einwirken.

Einfluss der Temperatur auf die Verwandtschaft und Zersetzung.

§. 60. Sehr häufig ist zur Aeusserung der chemischen Verwandtschaft, oder zur Hervorbringung einer chemischen Zersetzung Erhöhung der Temperatur nothwendig.

Abgesehen davon, dass durch Erhöhung der Temperatur Aenderungen des Aggregatzustandes stattfinden können, in Folge deren erst die unmittelbare Berührung der kleinsten Theilchen möglich wird, wirkt die Temperaturerhöhung auch häufig fördernd auf die Vereinigung, ohne dass Aenderung des Aggregatzustandes vorausgeht. Z. B. kaltes Eisen nimmt den Sauerstoff des Wassers für sich nicht auf. Glühendes Eisen thut dieses. Quecksilber verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit dem Sauerstoff der Luft, bis nahe zum Kochpunkte erhitzt verbindet es sich allmählig mit demselben. Kohle verbindet sich erst wenn sie glühend ist mit dem Sauerstoff der Luft u. s. w.

In allen diesen Fällen ist der Aggregatzustand der Körper unverändert geblieben.

Dagegen kann Erhöhung der Temperatur auch die Verwandtschaft aufheben und Zersetzung bewirken. Quecksilberoxyd zerfällt beim Glühen in seine beiden Bestandtheile. Salpetersaures Bleioxyd zerfällt beim Glühen in Bleioxyd, das zurückbleibt, und Salpetersäure, die entweicht; die entweichende Salpetersäure durch dieselbe Glühhitze wieder in Untersalpetersäure und freien Sauerstoff. Die meisten organischen Stoffe zersetzen sich durch starke Erhöhung der Temperatur und bilden in Folge dessen neue Producte, oft von sehr mannichfaltiger Art.

Einfluss der Elektricität, des Galvanismus, des Sonnenlichtes und mechanischer Effecte.

Der elektrische Funke vermag sehr oft die Vereinigung von Körpern zu bewirken, und der galvanische Strom Zersetzungen hervorzubringen. §. 61.

Ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff wird durch den elektrischen Funken zu Wasser vereinigt. Wasser wird durch die Polenden einer galvanischen Säule in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt u. s. w.

Auch das Sonnenlicht bewirkt Verbindungen und Zersetzungen. Cl und Wasserstoff werden durch das Sonnenlicht zu Salzsäure. Goldoxyd wird dagegen zerlegt in Gold und Sauerstoff u. s. w. Compression, Reibung, Schlag, Verminderung des gewöhnlichen Luftdruckes, sind ebenfalls häufig die Veranlassung zu Verbindungen und Zersetzungen. So kann Wasserstoff und Sauerstoff durch rasche Compression zu Wasser vereinigt werden; Jod und Quecksilber können durch anhaltendes Reiben Jodquecksilber bilden. Phosphor entzündet sich durch Reibung oder Schlag, d. h. er verbindet sich dann rasch mit dem Sauerstoff der Luft. Phosphor verbindet sich mit verdünntem Sauerstoff, z. B. unter der Luftpumpe, schneller, als mit demselben Gase bei gewöhnlichem Luftdruck u. s. w. Auf der anderen Seite wird aber auch durch Reibung, Stoss, Druck u. s. w. sehr häufig die Zersetzung befördert, z. B. Knallsilber, Jodstickstoff.

Einfluss des sogenannten Status nascens.

§. 62. Einen besonderen Einfluss auf das Zustandekommen chemischer Verbindungen und Zersetzungen hat ferner der sogenannte Status nascens der Körper. Man versteht darunter den Moment des Freiwerdens eines Körpers aus einer anderen Verbindung. Arsenik und Wasserstoff vereinigen sich z. B. weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur direct, wohl aber, wenn Arsenik oder manche Verbindungen desselben sich in einer Flüssigkeit befinden, in welcher Wasserstoff gerade entwickelt wird, z. B. $3 Zk$, As und $3(SO_3 HO) = 3(ZkO, SO_3) + AsH_3$. Ebenso: $FeS + SO_3HO = FeO, SO_3 + SH$ u. s. w.

Contactwirkung und Flächenanziehung.

§. 63. Auch der blosse Contact mit anderen Stoffen ist im Stande, Verbindungen oder Zersetzungen hervorzurufen. So wird Wasserstoff und Sauerstoff durch Berührung mit metallischem, namentlich fein zertheiltem Platin zu Wasser; Weingeist zu Essigsäure; während andererseits Wasserstoffhyperoxyd durch Braunstein und verschiedene andere Stoffe, manchmal unter Explosion, in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Namentlich poröse Substanzen, wie Kohle, Bimsstein u. s. w., zeichnen sich in dieser Beziehung aus, und es scheint hier die Adhäsion einen Einfluss auf die chemische Verwandtschaft auszuüben. Oft erleiden die eine Verbindung oder Zersetzung bewirkenden Substanzen dabei selbst gar keine chemische Veränderung.

Uebertragung chemischer Thätigkeit auf ruhende Atome.

§. 64. Man hat in der neueren Zeit die Erfahrung gemacht, dass sehr oft chemische Verbindungen und Zersetzungen dadurch hervorgerufen werden, dass sich die betreffenden Stoffe in Berührung mit anderen befinden, die selbst im Acte der Verbindung oder Zersetzung begriffen sind. Man nennt es die Uebertragung der chemischen Action oder Thätigkeit.

So wird z. B. Wasserstoffhyperoxyd durch Silberoxyd zerlegt in Wasser und freien Sauerstoff. Das Silberoxyd selbst aber, welches sonst nur beim Glühen seinen Sauerstoff verliert, gibt ihn in Berührung mit dem sich zersetzenden Wasserstoffhyperoxyd gleichfalls ab und wird zu metallischem Silber. —

Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich nicht direct mit einander zu Salpetersäure, ist aber Wasserstoff zugegen, der mit Sauerstoff zu Wasser sich verbindet, so wird der Stickstoff ebenfalls zur Vereinigung mit Sauerstoff angeregt, und es entsteht neben dem Wasser Salpetersäure.

Die Zersetzung sehr vieler organischer Stoffe durch sogenannte

Fermente oder Gährungserreger, z. B. des Zuckers durch Hefe, gehören ebenfalls unter diese Rubrik. In allen diesen Fällen wirken die die Verbindung oder Zersetzung hervorrufenden Stoffe weder durch ihre eigene chemische Verwandtschaft als Ganzes, noch durch chemische Verwandtschaft ihrer Bestandtheile.

Einfluss des Lösungsmittels auf die stattfindenden Processe.

Die Aeusserungsfähigkeit der Verwandtschaft mancher Substanzen zu einander hängt ferner von der Natur der Flüssigkeit ab, in welcher die Stoffe sich befinden. §. 65.

Essigsäure zersetzt z. B. das kohlensaure Kali mit Leichtigkeit in wässeriger Lösung. Eine alkoholische Auflösung des essigsauren Kali wird dagegen umgekehrt von Kohlensäure zersetzt und kohlensaures Kali niedergeschlagen. Eine alkoholische Lösung von Salzsäure zersetzt kohlensaures Natron oder Kali nicht, während es eine wässerige Lösung dieser Säure sehr leicht thut. Concentrirte Schwefelsäure löst kohlensauren Kalk nicht auf, während verdünnte denselben unter Entwicklung von Kohlensäure löst.

Ganz concentrirte Salpetersäure zersetzt selbst in der Siedhitze den kohlensauren Baryt nicht, oder nur theilweise, während verdünnte dieses schon in der Kälte vollständig vermag.

In allen diesen Fällen sind die betreffenden Stoffe in der Flüssigkeit unlöslich, und es wird daher, wenn sie isolirt löslich waren, die entstandene Verbindung sich unlöslich abscheiden. War dagegen einer derselben unlöslich, so wird durch Bildung eines unlöslichen Ueberzuges der übrige Theil des Aggregates vor der Einwirkung des Zersetzungsmittels geschützt, und erst durch sehr feines Zerreiben und Bildung neuer Oberflächen, oder durch Zusatz von Wasser und Auflösung der Oberflächen ist die weitere Zersetzung möglich.

Einfluss der relativen auf einander wirkenden Quantitäten.

Auch die relative Menge, in welcher die chemischen Körper mit einander in Berührung kommen, scheint bisweilen von Einfluss auf die Art der Zersetzung und Verbindung zu sein. §. 66.

Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet zersetzt sich in freien Wasserstoff und eine Verbindung von Eisen mit Sauerstoff, während umgekehrt Eisenoxyd im glühenden Zustande seinen Sauerstoff an darüber geleiteten freien Wasserstoff abgiebt. — Salzsäure zersetzt essigsaures Eisenoxyd, und Essigsäure im Ueberschuss das neutrale Eisenchlorid. Schwefelsäure, in geringer Menge zu salpetersaurem Natron oder Kali gebracht, giebt ein Gemenge von schwefelsaurem Salz, salpeter-

saurem Salz und freier Salpetersäure; wird sie in grösserer Menge hinzugesetzt, so entsteht zweifach schwefelsaures Salz und freie Salpetersäure.

Nachdem in dem Vorstehenden die auf das Zustandekommen chemischer Verbindungen und Zersetzungen Einfluss ausübenden Verhältnisse geschildert, und die Momente, von welchen die Aeusserung der chemischen Verwandtschaft hauptsächlich influirt wird, hervorgehoben wurden, müssen nun die bei Verbindungen und Zersetzungen stattfindenden Thätigkeitsäusserungen der Materie, die sich als Wärme, Licht und Elektricität äussern, einer näheren Betrachtung unterzogen und einige der hauptsächlichsten hierbei gewonnenen Erfahrungen berücksichtiget werden.

IV. Physikalische Erscheinungen bei der Verbindung und Zersetzung.

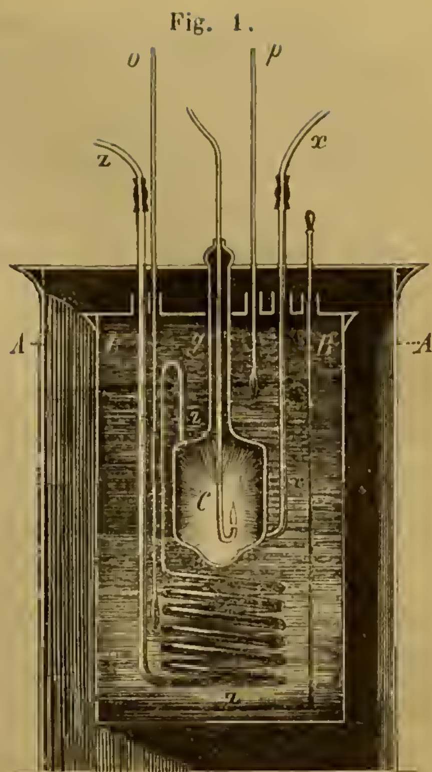
Entwickelung von Wärme bei dem Zustandekommen chemischer Verbindungen und Messung derselben.

§. 67. Eine der hauptsächlichsten Erscheinungen bei der chemischen Verbindung oder Zersetzung ist Temperaturveränderung, die entweder als freie, oder gebundene Wärme auftritt. Im ersteren Falle ist sie oft so bedeutend, dass sie als Licht zur Erscheinung kommt, oder durch das Thermometer, ja selbst durch das Gefühl wahrgenommen wird. Im letzteren Falle findet eine bemerkbare Temperaturerniedrigung statt, so dass in der Nähe befindlichen Körpern Wärme entzogen wird.

Die genaue Beobachtung, und insbesondere die quantitative Bestimmung der freigewordenen Wärme, ist jedoch deshalb sehr schwierig, weil bei den chemischen Verbindungen und Zersetzungen Aenderungen des Aggregatzustandes stattfinden, die entweder ebenfalls Wärme frei werden lassen, oder Wärme binden. Es kann daher in vielen Fällen nur das Hauptergebniss beobachtet werden, ohne dass zugleich genaue Angabe, wie viel von der Wärme dem einen, und wie viel dem andern Vorgange gebühre, möglich wäre. Zur Ermittelung dieses Endergebnisses bedient man sich eigenthümlicher Apparate, die den Namen Calorimeter haben, und in denen entweder Wasser von bestimmtem Gewicht, oder Quecksilber die ganze erzeugte Menge der Wärme aufnehmen und in ihrer Temperaturzunahme, oder in ihrer Ausdehnung ein Maass der erzeugten absoluten Wärmemenge werden. Die Einrich-
§. 68. tung des Wassercalorimeters erhellet aus der nebenstehenden

Zeichnung, welche einen aus Kupfer verfertigten Kasten darstellt, in welchem sich, durch den Zwischenraum A getrennt, ein zweiter ebenfalls kupferner Kasten B befindet. Der äussere Kupferkasten wird zweckmässig versilbert und polirt, um so wenig als möglich Wärme durch Ausstrahlung zu verlieren. Sowohl A als B sind oben geschlossen und nur mit einigen kleinen Oeffnungen zum Einführen von Thermometern, Glasröhren u. dgl. versehen. In dem Gefässe B ist endlich ein drittes kleineres Kästchen C angebracht, welches den Raum darbietet, in welchem der chemische Process vor sich gehen soll. Nahe am Boden desselben mündet eine Röhre (x) luftdicht ein, durch welche bei Verbrennungen das zur Unterhaltung der Verbrennung nöthige Sauerstoffgas mittelst eines Gasometers zugeleitet

Fig. 1.



Wassercalorimeter von Favre u. Silbermann, vert. Durchschnitt nach Buff, K. u. Zamm. phys. Chemie.

wird. Dieses Kästchen verlängert sich ferner in eine am Deckel des Kastens A festgemachte Röhre (y), durch deren obere engere Oeffnung eine Röhre eintritt, die das zu verbrennende Gas, z. B. Wasserstoff, zuleitet. Endlich ist an dem Kästchen C noch eine Abzugsröhre (z) für die durch die Verbrennung erzeugten Gase angesetzt, welche mehrfach gewunden in dem Kasten B verläuft, um die mit den Verbrennungsgasen entweichende Wärme möglichst langsam durch den mit Wasser gefüllten Kasten B austreten zu lassen, so dass die erzeugte Wärme vollständig von dem Wasser verschluckt werden kann. Beim Verbrennen flüssiger Stoffe werden anstatt der Röhre y die vorher abgewogenen Flüssigkeiten in kleinen, mit Asbestdochten versehenen Lämpchen an Drähten aufgehängt. — Dass bei Verbrennungen mit Chlorgas der Apparat geändert werden, und anstatt des Metallkästchens C eine Glasflasche oder Glaskugel den umhüllenden Raum bilden muss, ist natürlich, weil das Metall von Chlor angegriffen werden würde. Ueberhaupt müssen, je nach der Natur der in Wechselwirkung tretenden Stoffe, verschiedene Modificationen an dem Apparate eintreten.*)

Die Menge der durch den chemischen Process erzeugten Wärme wird schliesslich durch einige in verschiedener Höhe in das den Kasten B erfüllende Wasser eintauchende Thermometer o und p gemessen, und die möglichst gleichförmige Mischung der Wasserschichten durch einen Rührer, der unten ein die Breite des Kastens B nahezu besitzendes Blech hält, bewerkstelligt.

*) Vergl. Annal. de Chim. et de Phys. T. 34 u. 36.

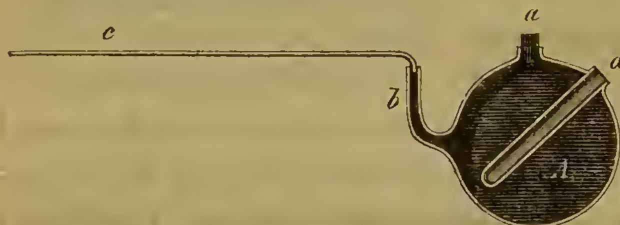
Da die vorhandenen den Apparat bildenden und in ihm befindlichen Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, ferner das Glas, ebenfalls einen Theil der gebildeten Wärme aufnehmen, so muss das Gewicht derselben genau bekannt sein, und es wird schliesslich ihre Wärme auf den Wasserwerth berechnet, d. h. die specifische Wärme derselben mit ihrem Gewichte multiplicirt und das erhaltene Product dem Gewichte des eingefüllten Wassers zugezählt.

Durch die Kenntniss der Menge des Wassers, durch die Bestimmung der Temperatur desselben vor und nach dem Versuche wird die Quantität von erzeugter Wärme gemessen, welche gewogene Mengen von Flüssigkeit oder fester Substanz, oder gemessene Mengen von Gasen bei der chemischen Verbindung oder Zersetzung erzeugten.

Favre und Silbermann, die in der neueren Zeit eine Reihe sehr werthvoller Versuche in Bezug auf diese Frage angestellt haben, bedienen sich dabei auch öfter eines Quecksilbercalorimeters nach der Zeichnung Fig. 2.

§. 69.

Fig. 2.



Quecksilbercalorimeter von Favre u. Silbermann, nach B., K. u. Z. phys. Chemie.

An die durch den verschliessbaren Tubulus *a* mit Quecksilber füllbare Glaskugel *A* ist mittelst eines communicirenden Ansatzes *b* die Capillarröhre *c* befestigt. Unter dieser Capillarröhre *c* befindet sich eine verschiebbare Thermometerscala, die so gestellt ist, dass der Nullpunkt derselben mit dem Thermometerstande der Röhre vor dem Versuche zusammenfällt. Auf der anderen Seite befindet sich in die Glaskugel eine dünne Blechbüchse *d* eingeschmolzen, die fast bis zur gegenüberstehenden inneren Kugelwölbung reicht. Sie ist oben (mit einem schlechten Wärmeleiter verschliessbar) etwa 3 Centimeter weit und bildet den Raum, in welchen eine als Verbindungsherd dienende Glasröhre eingesenkt werden kann. — Durch geeignete Umhüllung ist der Apparat gegen den Temperatureinfluss der Umgebung verwahrt.

Der ganze Apparat stellt mithin ein Thermometer mit sehr grosser, 1 Liter Quecksilber fassender Kugel dar, und wird mit abgewogenen Mengen kochenden Wassers, die in die Verbrennungskammer desselben eingefüllt werden, graduirt, indem die dabei stattfindende Ausdehnung des Quecksilbers beobachtet und notirt wird.

Aus der mittelst eines empfindlichen Thermometers gemessenen Anfangs- und Endtemperatur und aus dem Gewichte des Wassers wird die Anzahl der in das Calorimeter übergegangenen Wärmeeinheiten und die einer Wärmeeinheit entsprechende Vorrückung des Quecksilbermeniscus in der engen Röhre *c* abgeleitet. —

Wärmequantitäten, welche verbrennende Elemente und Verbindungen entwickeln.

In der nachstehenden Tabelle folgen einige der durch obige Apparate erhaltenen Resultate. §. 70.

Es entwickelten:

						Wärmeeinh.
1	Gramm	Wasserstoff	mit	Sauerstoff	verbrennend	34462
1	,,	,,	,,	Chlor	,,	23783
1	,,	Holzkohle	,,	Sauerstoff	,,	8080,0
1	,,	Graphit	,,	,,	,,	7796
1	,,	Diamant	,,	,,	,,	7770
1	,,	Kohlenoxydgas	,,	,,	,,	2403
1	,,	Schwefel	,,	,,	,,	2220
1	,,	Oelbildendes Gas C_4H_4	,,	,,	,,	11858
1	,,	Amylen $C_{10}H_{10}$	,,	,,	,,	11491
1	,,	Ceten $C_{32}H_{32}$	,,	,,	,,	11078
1	,,	Metamylen $C_{40}H_{40}$	,,	,,	,,	10928
1	,,	Aether C_4H_5O	,,	,,	,,	9027,6
1	,,	Amyläther $C_{10}H_{11}O$	,,	,,	,,	10188
1	,,	Methylalkohol $C_2H_4O_2$	,,	,,	,,	5307,1
1	,,	Aethylalkohol $C_4H_6O_2$	,,	,,	,,	7183,6
1	,,	Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$	,,	,,	,,	8958,6
1	,,	Aethalalkohol $C_{32}H_{34}O_2$	,,	,,	,,	10629,2
1	,,	Ameisensäure $C_2H_2O_4$	,,	,,	,,	2091
1	,,	Essigsäure $C_4H_4O_4$	,,	,,	,,	3505,2
1	,,	Buttersäure $C_8H_8O_4$	,,	,,	,,	5647,0
1	,,	Aethalsäure $C_{32}H_{32}O_4$	,,	,,	,,	9316,5
1	,,	Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$	,,	,,	,,	9716,5
1	,,	Terpentinöl $C_{20}H_{16}$	,,	,,	,,	10852
1	,,	Citronenöl $C_{10}H_8$	,,	,,	,,	10959
1	,,	Ameisenäther $C_6H_6O_4$	,,	,,	,,	5278,8
1	,,	Butteräther $C_{12}H_{12}O_4$	,,	,,	,,	7090,9
1	,,	Essigsaur. Methyloxyd $C_6H_6O_4$	,,	,,	,,	5342,0
1	,,	Valerians. ,, $C_{12}H_{12}O_4$	,,	,,	,,	7375,6
1	,,	Kohle in Stickoxydulgas			,,	11158
1	,,	Gelber Phosphor mit Sauerstoff zu Phosphorsäure			,,	5953
1	,,	Zink zu Zinkoxyd			,,	1301
1	,,	Zinn zu Zinnoxyd			,,	1167
1	,,	Zinnoxydul zu Zinnoxyd			,,	521
1	,,	Kupfer zu Kupferoxyd			,,	604
1	,,	Kupferoxydul zu Kupferoxyd			,,	256

§. 71. Beim Zusammenmischen von Säure und Wasser, oder Säuren und Basen wird ebenfalls Wärme frei. So wurden z. B. erhalten:

Bei Mischung von 1 Gramm Schwefelsäurehydrat mit $^1/_8$ bis 20 Aequiv. Wasser von 9,4 bis 148,7 Wärmeeinheiten.

Bei Mischung von:							Wärmeeinh.
1 Gramm	Kalkhydrat	mit überschüssiger	verdünnter	Schwefelsäure			639,8
1 „	Natronhydrat	„	„	„	„		520,1
1 „	Kalihydrat	„	„	„	„		342,2
1 „	Barythydrat	„	„	„	„		270,5
1 „	Magnesia	„	„	„	„		723,7
1 „	Bleioxyd	„	„	„	„		101,9

u. s. w.

§. 72. Multiplicirt man in vorstehenden Fällen die einem Gewichtstheil Substanz entsprechenden Wärmeeinheiten mit der Aequivalentzahl der betreffenden Stoffe, so erhält man z. B.

für Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrennend 33642 Wärmeeinh.
„ Aether (Aequivalentzahl = 37) 334036 „

u. s. w. kurz, die den Aequivalenten der Stoffe entsprechenden Wärmeeinheiten. —

Werden andererseits, z. B. bei der Verbrennung der Körper mit Sauerstoff, die erzeugten Wärmeeinheiten auf gleiche Gewichte verbrauchten Sauerstoffs berechnet, so ergeben sich Zahlen, die zwar nicht vollkommen gleich, aber doch sich sehr nahestehend sind. Z. B.

Es entwickeln bei vollständiger Verbrennung von nachfolgenden Körpern mit je 1 Gr. Th. Sauerstoff:

Wasserstoffgas	4308	Wärmeeinheiten.
Kohlenstoff	3030	„
Kohlenoxydgas	4205	„
Aether	3479	„
Alkohol	3442	„
Essigsäure	3286	„
Buttersäure	3106	„
Stearinsäure	3317	„
Wallrath	3301	„
Zink	5302	„
Eisen	4134	„
Kupfer	2393	„ u. s. w.

Bei vielen, aber nicht allen zusammengesetzten Körpern ist die Summe der erzeugten Wärmeeinheiten gleich der Summe der Wärmeeinheiten, die die Bestandtheile einzeln verbrannt geliefert haben würden.

§. 73. Ist ferner eine Verbindung bereits oxydirt, so entwickelt sie im Allgemeinen weniger Wärme, als ihre brennbaren Substanzen, für sich ver-

rannt, geliefert hätten, z. B. Kohlenoxydgas weniger, als dem Kohlenstoff desselben bei der Verbrennung zu Kohlensäure entspricht.

Verschiedene Aggregatzustände eines und desselben Stoffes, ferner erschiedene allotropische Zustände eines Elementes, z. B. bei Phosphor, chwefel, Chlor, isomere Verbindungen, polymere Verbindungen, homologe Substanzen liefern verschiedene Mengen von Wärmeeinheiten, wie ieses zum Theil aus obiger Tabelle erhellt.

Im Allgemeinen ist namentlich bei jenen homologen Stoffen, die ich bloss durch x (C_2H_2) von einander unterscheiden, während der Sauerstoffgehalt constant bleibt, die Menge der erzeugten Wärmeeinheiten um so grösser, je bedeutender die Mengen darin enthaltener C_2H_2-Aequivalente sind, ohne dass jedoch eine regelmässige Zunahme bemerkbar väre; z. B. Essigsäure, Buttersäure und Aethalsäure in der obigen Tabelle.

Bei der Verbindung zusammengesetzter Körper, z. B. der Basen §. 74.
und Säuren mit Wasser zu sogenannten Hydraten, bei der Verbindung on Säuren und Basen zu Salzen wird, wie oben schon angedeutet vurde, gleichfalls Wärme in verschiedener Menge erzeugt, und zwar im etzteren Falle bei der Verbindung der Basen mit Mineralsäuren in der Regel mehr, als bei der Verbindung derselben Basen mit organischen Säuren. Bei der Bildung unlöslicher Salze ist in der Regel die entwickelte Wärmemenge grösser, als bei der Bildung löslicher Salze derselben Basis. — Bei der Absorption von Gasen durch Wasser findet ebenfalls, und zwar oft beträchtliche Wärmeentwickelung statt; z. B. Ammoniakgas, Chlorwasserstoff erzeugen 514 und 450 Wärmeeinheiten.

Temperaturveränderungen beim Auflösen von Säuren, Basen und Salzen in Wasser.

Beim Auflösen von Säuren, Basen und Salzen in Wasser findet §. 75.
bald eine Entwickelung von Wärme, bald eine Temperaturerniedrigung (Kälteerzeugung) statt, je nachdem dabei neue chemische Verbindungen gebildet, oder der feste Aggregatzustand einfach in den flüssigen verwandelt wird. Auch sind die dabei stattfindenden Wärmewirkungen überhaupt, je nach der Temperatur der Masse selbst, und insbesondere je nach der Quantität und Temperatur des Wassers, sehr verschieden. So verbindet sich z. B. wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd unter Wärmeentwickelung mit Wasser, während dieses so mit Wasser verbundene Salz ($CuO, SO_3 + 5 HO$), sich in mehr Wasser lösend, Temperaturerniedrigung bedingt.

Es kann daher bei einem und demselben Körper, je nach der relativen Menge und Beschaffenheit desselben, bald Erhöhung, bald Erniedrigung der Temperatur beim Zusammenkommen mit Wasser stattfinden.

Ueberhaupt sind die bei den sämmtlichen chemischen Verbindungen stattfindenden Aenderungen des Aggregatzustandes der Körper von grossem Einfluss auf die dabei stattfindenden Wärmewirkungen, da, wie schon früher gezeigt wurde, die Wärme bei der Aenderung der Aggregatzustände der Körper eine sehr wesentliche Rolle spielt.

§. 76. Wenn nun aus dem Vorstehenden hervorgeht, dass bei der Bildung chemischer Verbindungen, abgesehen von etwa störenden Nebenwirkungen, stets eine Entwickelung von Wärme stattfindet, so zeigen sich doch auch für diese Regel einige Ausnahmen.

So geht z. B. aus den Versuchen von Favre hervor, dass bei der Vereinigung von N und O zu Stickstoffoxydul 8724 Wärmeeinheiten absorbirt werden; Aehnliches fand sich auch bei einigen Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff und beim Uebergang von NO_2 in NO_3.

Bei der chemischen Zersetzung findet meistens, jedoch nicht immer Wärmeabsorption statt.

§. 77. Wenn andererseits chemische Zersetzungen, die nicht mit neu entstehenden Verbindungen Hand in Hand gehen, meistens von einer Absorption von Wärme begleitet sind, und man sogar behaupten kann, dass bei der Zersetzung einer chemischen Verbindung ebensoviel Wärme absorbirt werde, als bei der Bildung derselben producirt wurde, so gibt es doch auch für diese Regel Ausnahmen. So beobachteten z. B. Favre und Silbermann, dass bei der Lostrennung von Sauerstoff aus dem sogenannten Wasserstoffhyperoxyd (HO_2) für die Entbindung von je 1 Gramm O eine Wärmeentwickelung von 1349 Einheiten stattfand. Auch bei der Zerlegung des Silberoxydes in seine beiden Bestandtheile scheint Wärme frei zu werden; endlich wird Wärme frei bei der Zersetzung der Chlorsäure in ihre Elemente und wahrscheinlich auch bei der Zersetzung der Salpetersäure. —

Da aber, wie schon oben erwähnt wurde, Zersetzung und Bildung neuer Verbindungen in der Regel gleichzeitig stattfinden, so ist die wahrnehmbare Wärmewirkung in solchen Fällen das Resultat beider Vorgänge. Wenn z. B. Metalloxyde durch Wasserstoff reducirt werden, so ist die Wärmewirkung von 1 Gramm Sauerstoff in seiner Verbindung mit Wasserstoff nicht 4308 Wärmeeinheiten, sondern 4308 *minus* der Wärmemenge, welche durch die Zersetzung des Metalloxyds gebunden wird. Diese selbst aber verhält sich umgekehrt wie die Wärmemenge, welche bei der Verbindung dieses Metalls mit Sauerstoff entwickelt wird.

§. 78. Bei der doppelten Zersetzung z. B. zweier neutralen Salze in Wasser tritt keine Wärmewirkung ein, wenn die neu entstehenden Verbindungen ebenfalls löslich sind, wohl aber, wenn eine der neu entstehenden Verbindungen unlöslich ist. (Wegen Aenderung des Aggregatzustandes.

n letzterem Falle tritt nach Thomson eine der Lösungswärme der Ver-
indung gleiche, aber entgegengesetzte Wärmewirkung ein.

Letzterer Forscher hat bezüglich der thermochemischen Beziehungen §. 79.
ie Ansicht ausgesprochen, dass die Intensität der chemischen Kraft in
emselben Körper bei unveränderter Temperatur immer eine gleiche sei,
nd dass die ganze, durch eine chemische Wirkung erzeugte Wärme-
enge ein Maass der bei dem Process in Wirksamkeit getretenen che-
ischen Kraft ist. Diese volle chemische Kraft eines Körpers, gleich-
edeutend mit seiner Fähigkeit, Wärme zu entwickeln, nennt Thomson
ls thermodyname Aequivalent des Körpers, und nennt daher
örper von gleichem thermodynamen Aequivalent isodyname, solche
on verschiedenem heterodyname. —

Zusammenhang zwischen Wärme und mechanischen Effecten.

Endlich darf hier wohl noch kurz erwähnt werden, dass man in §. 80.
er neueren Zeit auch die Beziehungen zwischen Wärme und mecha-
schem Effect, d. h. die Aequivalenz von Wärme und Arbeit, genauer
ntersucht hat. Man hat den Effect ausgedrückt durch Bewegung eines
ewissen Gewichtes, nämlich des Gramme, auf eine bestimmte Entfer-
ung, nämlich den Meter, und spricht daher von der lebendigen Kraft
leich x Kilogrammetern.

So übt z. B. die Wärme, welche nöthig ist, um 1 Kilogramm Wasser
on 0° auf 1° zu bringen, eine Kraft aus, welche hinreicht, um 425
nach Joule) bis 453 (nach Kupffer) Kilogramme Last auf die Höhe von
Meter zu erheben. Man sagt daher: die Wärmeeinheit ist äquivalent
ner mechanischen Arbeit von 439 Kilogrammetern, und umgekehrt
ur Hervorbringung einer Wärmeeinheit ist eine mechanische Arbeit von
39 Kilogrammetern nöthig. —

Neben der Wärme wird bei manchen chemischen Processen auch
icht entwickelt.

Lichtentwickelung bei chemischen Vorgängen.

Bemerkt man diese Lichtentwickelung schon einfach bei der Tem- §. 81.
eraturerhöhung vieler Körper, bei dem Uebergang derselben aus dem
morphen in den krystallinischen Zustand (Zirkonerde), bei dem An-
chiessen von Krystallen (arsenige Säure in verdünnter Salzsäure gelöst),
o ist dieses noch bei weitem häufiger bei stattfindenden chemischen
erbindungen, namentlich beim Verbrennungsprocesse in Sauerstoff, Chlor,
chwefeldampf u. s. w. der Fall. Der Phosphor verbreitet, indem er
ch mit Sauerstoff langsam bei gewöhnlicher Temperatur schon verbin-
et, leuchtende Dämpfe, bei der raschen Verbrennung in Sauerstoff eine
ichtentwickelung, die das Auge kaum zu ertragen im Stande ist;

Schwefelkohlenstoff, mit Stickstoffoxydgas verbrennend, bildet eine bläuliche Lichtentwickelung von sehr grosser Intensität. —

Auch bei manchen Zersetzungen, z. B. der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia durch Glühen, tritt eine vorübergehende Lichtentwickelung ein. Ob aber diese Erscheinung Folge der Zersetzung, oder Folge des Ueberganges der entstandenen pyrophosphorsauren Magnesia in den krystallinischen Zustand ist, wäre noch zu ermitteln.

§. 82. Wenn Licht und Wärme nach der neueren Lehre der Physik nur Schwingungen der Aetherhülle der Atome sind, und Lichtentwickelung dann percipirt wird, wenn diese Schwingungen vergrössert, und die Dauer derselben verkürzt wird, und wenn diese Aetherschwingungen in Folge heftiger molecularer Erschütterungen der Atome eintreten können, so ist es natürlich, dass in Folge der stattfindenden chemischen Vereinigung vorher getrennt gewesener Atome beide Erscheinungen die gewöhnlichen Begleiter der chemischen Verbindung sind. Je weniger in diesem Falle die Aetherschwingungen an Intensität und Amplitüde verlieren, desto mehr muss die Erscheinung des Lichtes eintreten; je mehr die Schwingungen verkürzt und verlangsamt werden, desto mehr muss nach Aussen Wärme abgegeben worden sein. Je langsamer und kürzer dieselben von Anfang an eintreten, desto weniger wird überhaupt Wärme gebildet werden.

In einem je kürzeren Zeitraum daher die chemische Verbindung erfolgt, und je weniger durch Ausstrahlung oder Leitung von der erzeugten Wärme verloren geht, um so mehr wird die Oscillation des Aethers Amplitüde und Schnelligkeit der Schwingungen darbieten, und um so mehr die Lichtentwickelung bemerkbar sein.

Wenn daher bei der Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff 34452 Wärmeeinheiten erzeugt werden, und die so erzeugte Wärme einem kleinen Stückchen Kalk mitgetheilt wird, so wird dieses so intensiv weissglühend, dass das Auge dieses Licht kaum ertragen kann, während bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs des Bittermandelöls zwar die Menge der erzeugten Wärme absolut dieselbe ist, allein, in längerer Zeit entwickelt, weder dem Auge als Licht bemerkbar, noch an dem Thermometer als Wärme messbar wird. —

§. 83. Die Qualität der Lichtwirkung hängt übrigens hierbei sehr von der Qualität der Substanz selbst ab, deren interstitielle Aetherhülle in Schwingungen geräth. Im Allgemeinen kann eine intensive Lichtwirkung nur von festen Theilchen ausgehen, die entweder ursprünglich nicht im Stande sind, den gasförmigen Zustand anzunehmen, oder die, wenn in Verbindung mit einem anderen gasförmig gewesen, in Folge der Zersetzung der Verbindung im festen Zustand sich abscheiden, und durch die hohe Temperatur, der sie dabei unterliegen, ins Erglühen kommen.

So gibt z. B. Wasserstoffgas, mit Sauerstoffgas verbrennend, zwar die oben bemerkte intensive Hitze; allein es leuchtet nur sehr wenig, weil bei dieser Vereinigung das gebildete Wasser nicht fest wird. Dagegen gibt Phosphor, obschon bei der Verbrennung in Sauerstoff anfänglich zu Phosphordampf werdend, eine sehr bedeutende Lichtentwickelung, weil das Product der Verbrennung, die gebildete Phosphorsäure, fest und nicht gasförmig ist, und durch die Verbrennungshitze weissglühend wird.

Das Leuchtgas, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, gibt beim Verbrennen eine sehr helle Flamme; allein in der Flamme selbst findet eine Ausscheidung fester Kohlenstofftheilchen statt, die bei genügendem Luftzutritt alsbald unter starkem Weissglühen zu Kohlensäure sich vergasen. Der Moment der Ausscheidung des Kohlenstoffs genügt um denselben als festen Körper in starke Weissgluth zu versetzen. Bei ungenügendem Luftzutritt, bei einer Flamme, die im Verhältniss zum hinzutretenden Sauerstoff der Luft zu gross ist, findet ein unvollständiges Glühen des Kohlenstoffs (röthliche Flamme) statt, und es kann sogar ein Theil dieses Kohlenstoffs in Folge dessen unverbrannt entweichen. Die Flamme setzt in diesem Falle Russ ab. —

Dasselbe Leuchtgas giebt aber eine wenig leuchtende, aber um so mehr Wärmeeffect hervorbringende Flamme, wenn sich vor dem Brennen desselben Luft mit dem Gase mischt. In diesem Falle findet wegen der vollständigeren Berührung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs keine Ausscheidung des ersteren im festen Zustande statt, sondern er geht unmittelbar und ohne Zwischenzustand alsbald in Kohlensäure über.

Endlich ist auch die Farbe der Flamme, d. h. des glühenden Gases, wesentlich bedingt von der Natur der in derselben glühenden festen Theilchen. So gibt Strontian bekanntlich eine rothe, Kali eine violette, Natron eine gelbe, Borsäure und Kupfer eine grüne Flamme u. s. w.

Es scheint mithin, dass die Intensität der Lichtwirkung wesentlich abhängig sei von einer gewissen Grösse der Aethersphäre der Atome, und dass mit der Entfernung der Atome von einander, wie dieselbe im gasförmigen Zustande gegeben ist, eine Amplitüde der Schwingungen stattfinde, die für die Erzeugung eines intensiven Lichteffectes zu gross ist, während die kleineren Aethersphären fester Theilchen vielleicht schnellere Schwingungen von geringerer Amplitüde, also Lichteffect begünstigen. —

Elektricitätsverhältnisse bei der Verbindung und Zersetzung.

Dass bei der chemischen Verbindung und Zersetzung vieler Körper §. 84.
auch Elektricität entwickelt werde, ist durch vielfache Versuche nach-

gewiesen worden. In dem einen Körper zeigt sich dabei positive, in dem andern negative Elektricität; z. B. im Sauerstoff und in Säuren positive, in den mit Sauerstoff verbrennenden, oder in den Basen, die sich mit Säuren verbinden, negative Elektricität. Häufiger noch ist die Elektricitätsentwickelung die Folge von neu entstehenden Verbindungen nach vorausgegangener Zersetzung.

Endlich ist die Zuleitung von Elektricität, insbesondere als Galvanismus, eine der wirksamsten Potenzen, um chemische Verbindungen aufzuheben, d. h. Zersetzungen zu bewirken, wie dieses bereits früher erwähnt wurde.

V. Theorieen über die Ursache der chemischen Anziehung und Trennung.

§. 85. Nach der atomistischen Theorie müssen wir uns die chemische Verwandtschaft als diejenige Kraft denken, vermöge welcher die Atome ungleichartiger chemischer Stoffe streben, ihre Aether- oder Wärmesphären zu durchbrechen, sich unmittelbar aneinander anzulagern und nach Vollendung dieses Vorganges von der gemeinsamen Aethersphäre des zusammengesetzten Atoms umhüllt zu werden. Dass in Folge dieses Actes die Aethersphäre der Atome selbst in lebhafte Bewegung gesetzt werde und zu schwingen beginne, ist um so wahrscheinlicher, als dieselbe im relativ ruhenden Zustande der Atome der gegenseitigen Anziehung, die zwischen denselben stets vorhanden ist, entgegenwirkt. Die Erscheinungen von Wärme- und unter Umständen Lichtentwickelung, das Auftreten von freier Elektricität während und zum Theil nach diesem Acte, sind nach dieser Annahme die natürlichen Folgen der verstärkten Atom- und Aetherschwingungen. Aenderungen des Aggregatzustandes der verbundenen Atome haben natürlich auf die Quantität von Wärme, die durch Leitung und Strahlung zur Beobachtung kommt, einen bedeutenden Einfluss.

Welcher Art nun die Anziehungskraft der Atome sei, ob dieselbe nur die allgemeine Gravitationskraft sei, modificirt durch die Formverhältnisse der aufeinander wirkenden Atome (Buffon, Bergmann, Berthollet u. s. w.), oder ob diese Anziehungskraft in verschiedenen Elektricitätszuständen der Materie, in der elektrischen Polarität der Atome beruhe (Berzelius, Ampère, Schweigger), oder endlich ob diese Anziehungskraft eine eigenthümliche den Atomen inhärirende Kraft sei, darüber ist bis jetzt eine Einigung der Ansichten nicht möglich gewesen.

Wie die Verwandtschaft selbst zur Aeusserung und in ihren Erfolgen zur Beobachtung kommt, scheint sie das Resultat verschiedenartiger Wirkungen zu sein, indem sowohl die von Berthollet namentlich vielfach hervorgehobenen Verhältnisse der Löslichkeit oder Unlöslichkeit (Cohäsion), der elastische Zustand, den ein chemischer Körper bei höherer oder gewöhnlicher Temperatur annehmen kann, als auch bisweilen die Masse des Körpers auf die Aeusserung der Verwandtschaft einen grossen Einfluss ausüben. Allein neben diesen Verhältnissen scheint doch in gar manchen Fällen, wo Cohäsions- und Elasticitätsverhältnisse der in Berührung befindlichen Substanzen keine besonderen Unterschiede wahrnehmen lassen, eine eigenthümliche Anziehungskraft, eine Wahlverwandtschaft zu existiren, in Folge deren Vereinigungen stattfinden, oder Zersetzungen ein gewisser Widerstand geleistet wird.

Wenn z. B. zu einer Lösung von borsaurem Natron Schwefelsäure kommt, so wird trotzdem, dass borsaures Natron gleich dem schwefelsauren Natron in Wasser löslich ist, dennoch die Borsäure aus ihrer Verbindung ausgetrieben, auch wenn so viel Wasser vorhanden ist, dass die ausgetriebene Borsäure gelöst bleiben kann. —

Wenn oxalsaures Bleioxyd mit Schwefelsäure behandelt wird, so entsteht schwefelsaures Bleioxyd und freie Oxalsäure, obschon das oxalsaure Bleioxyd gleich dem schwefelsauren in Wasser unlöslich ist. —

Wenn oxalsaurer Kalk, der in Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich ist, mit concentrirtem Kali oder Natron behandelt wird, so löst sich unter partieller Zersetzung so viel auf, als dem Lösungsverhältniss des anwesenden Wassers für freien Kalk entspricht, und man findet in der Flüssigkeit oxalsaures Alkali in bedeutender Menge, während der unlöslich gebliebene Theil hauptsächlich aus Kalkhydrat besteht. —

Elektrochemische Theorie.

Die Hypothese, dass die Anziehung der Atome durch die entgegen- §. 86.
gesetzten elektrischen Zustände derselben bewirkt, und nach der Vereinigung derselben die Dauer des Verbundenseins durch einen fortdauernden elektrischen Gegensatz der verbundenen Atome gesichert werde, hatte, nachdem diese Theorie von Berzelius aufgestellt war, längere Zeit viele Anhänger.

Berzelius stellte sogar nach dieser Theorie die einfachen Körper in eine sogenannte Elektricitätsreihe zusammen, in welcher der Sauerstoff, als der elektronegativste Körper, an der Spitze, und das Kalium, als der elektropositivste, am Schlusse der Reihe stand. Jeder einzelne Körper dieser Reihe war gegen den ihm in der Reihe folgenden negativ

elektrisch, gegen den ihm in der Reihe vorangehenden positiv elektrisch. Jedes einzelne Atom eines Körpers besass nach dieser Theorie beide Elektricitäten, und bei der Näherung der Atome sollten dieselben elektrische Pole annehmen. Im Sauerstoff und den vorzugsweise elektronegativen Elementen habe die negative Elektricität, in dem Kalium u. s. w. die positive das Uebergewicht. (Intensität der Polarität.) Trete nun ein vorzugsweise negativ elektrischer Körper mit einem vorzugsweise positiven in Verbindung, so gleichen nur zwei der entgegengesetzten Pole ihre Elektricität aus, während die beiden anderen in Spannung bleiben und dadurch die Dauer der Verbindung so lange erhalten, bis stärkere Gegensätze einwirken. Werde ein elektrischer Strom z. B. durch Wasser geführt, so werden dadurch die Wasserstoffatome von den Sauerstoffatomen getrennt, indem letztere von dem positiven Pol der galvanischen Kette, erstere von dem negativen Pol derselben stärker angezogen werden, als Sauerstoff und Wasserstoff unter sich. —

Wärme und Lichtentwickelung bei chemischen Verbindungen waren nach dieser Theorie die Folge der Ausgleichung der beiden entgegengesetzten Elektricitäten. Die überwiegende Quantität einer der beiden Elektricitäten in den Atomen der Körper suchte man zu erklären durch die von Ermann gemachte Beobachtung, wonach manche Substanzen die positive, andere die negative Elektricität besser leiten. In dem Ueberwiegen einer der beiden Elektricitäten sei aber auch der Grund zu suchen, weshalb die Verbindungen selbst wieder mehr positiv oder negativ sich verhalten, und warum z. B. die Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff im niederen Verhältniss positiv, im höheren Verhältniss des Sauerstoffs aber negativ ist. Z. B. MnO ist positiv, MnO_3 negativ elektrisch. Ersteres, das Manganoxydul, verbinde sich daher vorzugsweise mit den negativ elektrischen Körpern, den Säuren; letzteres, selbst Säure (Mangansäure), verbinde sich mit den positiven Verbindungen, den Basen. — Es ist nicht zu verkennen, dass diese Hypothese Manches für sich hat und viele Erscheinungen der Verwandtschaft auf eine befriedigende Weise erklärt.

Die Verbindungen selbst wurden danach meistens als binäre Combinationen, selbst in ihren complicirtesten Formen, angesehen, und wie wir später in der organischen Chemie noch näher erkennen werden, hierauf selbst eine Theorie der Constitution organischer Stoffe zu gründen versucht.

Allein gerade bei diesen letzteren Stoffen hat diese dualistische Hypothese durch die neueren Forschungen und in Folge der Entdeckung, dass der vorzugsweise elektropositive Wasserstoff durch sehr stark elektronegative Körper, wie Chlor, Untersalpetersäure, Jod u. s. w. ersetzt werden kann, ohne dass der chemische und physikalische Charakter der

Stoffe wesentliche Aenderungen erleidet, einen grossen Stoss erlitten, und wenn man sich daher auch jetzt noch häufig der durch diese Theorie gang und gäbe gewordenen Bezeichnungen von elektropositiven und elektronegativen Körpern bedient, so ist doch die Theorie selbst weniger mehr im Gebrauch. —

Gravitationstheorie.

Was endlich die Annahme betrifft, dass die allgemeine Gravitations- oder Anziehungskraft auch die Ursache der chemischen Anziehung der Atome sei, so steht mit dieser Annahme die Erfahrung, dass weniger die Masse der Körper, als deren Qualität bei der chemischen Verbindung die Hauptrolle spiele, im Gegensatze. Man suchte zwar diese Thatsache dadurch zu erklären, dass man die Form und wechselseitige Stellung der Atome als die Anziehung der Masse modificirend annahm, allein man nahm offenbar hierbei nur wieder zu einer neuen Hypothese seine Zuflucht, um die erste zu unterstützen. — §. 87.

Man kann daher mit Recht behaupten, dass keine der bisher aufgestellten Hypothesen über die Ursachen der Attraction chemisch differenter Atome und über die Ursache der Fortdauer oder Aufhebung einer chemischen Verbindung vollkommen befriedigend ist und über die stattfindenden Erscheinungen, insbesondere über die Verbindung nach bestimmten Proportionen, einen genügenden letzten Grund angebe. Wahrscheinlich werden wir auch, insbesondere so lange die thermischen und elektrischen Verhältnisse der Körper nicht genauer und allseitiger quantitativ ermittelt sind, so lange der innere Zusammenhang zwischen Elektricität, Wärme, Licht u. s. w. nicht genauer aufgehellt ist, noch lange auf eine genügende Theorie zu warten haben. §. 88.

So viel scheint aber zur Zeit wahrscheinlich zu sein, dass das, was wir chemische Affinität nennen, das zusammengesetzte Resultat verschiedenartiger Eigenschaften, Wirkungen und Gegenwirkungen der kleinsten Körpertheilchen sei und durch die Löslichkeit oder Unlöslichkeit, Elasticität u. s. w. hervorgerufen werde. —

VI. Die Aggregatzustände und die auf die Umänderung derselben gegründeten chemischen Operationen.

Es wurde bereits im Eingange erwähnt, dass die sämmtlichen chemischen Stoffe, sie mögen Elemente oder Verbindungen sein, in drei verschiedenen Aggregatzuständen, die bisweilen in einander übergeführt

werden können, vorkommen, nämlich in dem festen, flüssigen und gasförmigen Zustande.

Umändernd auf diesen Zustand, ohne dass chemische Veränderungen der betreffenden Stoffe erfolgen, wirken theils Veränderungen der Temperaturzustände, theils Veränderungen des Druckes, theils Zusammenbringen der Körper mit solchen, welche andere Aggregatzustände besitzen, oder Entfernung dieser letzteren. Diese Veränderungen der Aggregatzustände dienen zur chemischen Charakteristik der Stoffe und werden sehr häufig behufs der Bildung, Erkennung und analytischen Nachweisung chemischer Substanzen hervorgerufen.

§. 89. Feste Körper sucht man durch Einwirkung erhöhter Temperatur am besten in theilweise, oft auch in ganz geschlossenen Gefässen in den flüssigen und bisweilen in den dampfförmigen Zustand zu versetzen.

Man beachtet dabei mittelst eines Thermometers oder Pyrometers den Temperaturgrad, bei welchem sie schmelzen. Dieser ist bei verschiedenen Substanzen sehr verschieden, und es kann bei einigen Stoffen der Schmelzpunkt nur durch die höchsten Hitzegrade an kleinen Mengen von Substanz, z. B. bei Platin, durch das Knallgasgebläse u. s. w. hervorgebracht werden. Die Temperatur, bei welcher ein starrer Körper in den tropfbar flüssigen Zustand übergeht, heisst sein Schmelzpunkt, sowie umgekehrt der Temperaturgrad, bei welchem ein flüssiger Körper wieder fest wird, sein Erstarrungs- oder Gefrierpunkt heisst. Beide liegen meist nahe beisammen, doch kann ein flüssiger Körper bei Ruhe oft ziemlich unter seinem Erstarrungs- oder Gefrierpunkt erkalten, ohne fest zu werden. Z. B. Wasser, Phosphor.

§. 90. Wie bei dem Schmelzen Wärme gebunden, latent wird, so wird umgekehrt beim Erstarren Wärme frei, die oft sehr beträchtlich ist. Diese ist die Ursache, weshalb Flüssigkeiten nie auf einmal fest werden, und weshalb Wasser u. s. w. in der Ruhe weit unter 0^{0} erst gefriert. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt ist oft von dem äusseren Druck abhängig, unter dem der zu schmelzende Körper gerade steht.

Für manche Körper, z. B. Platin, Kohle, ist der Schmelzpunkt noch nicht ermittelt. Die bis jetzt bekannten Extreme bieten das Stickoxydul, welches bei — 115^{0}, und das gehämmerte Eisen, welches bei $+1600^{0}$ schmilzt. Sehr viele, namentlich organische Körper, können nicht geschmolzen werden, weil die Temperatur, bei der sie sich zersetzen, niederer ist als ihr Schmelzpunkt ist.

Beim Schmelzen dehnen sich die festen Körper oft beträchtlich aus, während sie umgekehrt beim Erstarren ein geringeres Volumen einnehmen. Nur das Wasser macht von letzterem Verhalten eine Ausnahme, indem es beim Uebergang in Eis sein Volumen beträchtlich vergrössert, daher auch specifisch leichter wird und auf Wasser schwimmt. Es

besitzt bei + 4° seine grösste Dichtigkeit. Eis zersprengt daher Flaschen, Bäume, ja oft die stärksten Felsen. —

Nicht selten wird das Schmelzen der Körper durch gewisse Zusätze anderer chemischer Substanzen befördert. Man nennt solche Stoffe Flüsse oder Schmelzmittel. §. 91.

In diesen Fällen wirkt der Zusatz entweder als Schutzmittel vor der Luft, z. B. um die Oxydation des schmelzenden Stoffes zu verhüten, oder der Zusatz selbst dient dazu, chemische Zersetzungen oder Verbindungen hervorzubringen, in Folge deren erst die Schmelzbarkeit möglich, oder doch wenigstens befördert wird.

Die Operationen und Apparate beim Schmelzen.

Um kleine Mengen schwer schmelzbarer Stoffe auf ihre relative Schmelzbarkeit zu prüfen, werden dieselben häufig in dünnen Splittern der Flamme einer Kerze, Weingeistlampe oder der Löthrohrflamme ausgesetzt, und man hat z. B. bei der Untersuchung von Mineralien eine Schmelzbarkeitsscala aufgestellt. §. 92.

Grössere Mengen werden entweder einfach in kleinen Glasröhrchen, oder in Porzellan- oder Thontiegeln, oder wo die Porzellan- oder Thonmasse an die schmelzenden Stoffe gewisse Bestandtheile abgeben könnte, in Silber- oder Platintiegeln geschmolzen, die je nach ihrer Grösse und der Menge und relativen Schmelzfähigkeit der Substanzen in der Hitze einer Weingeist- oder Gasflamme, oder in eigenen Oefen erhitzt werden. Man sucht dabei die Hitze möglichst auf den Punkt zu concentriren, wo sich die zu schmelzende Substanz befindet, vermeidet die Wärmeableitung, z. B. durch dicke Metalldrähte, hängt die Tiegelchen am besten in einem aus Platindraht verfertigten Netz auf u. s. w.

Im Grossen geschieht das Schmelzen in eigenen Oefen, z. B. Eisenhohöfen u. s. w.

In Platingeräthschaften, wobei für kleine Mengen oft sogar der Platinspatel oder ein Stückchen Platinblech dienen kann, auf welches man von unten die Spitze der Löthrohrflamme leitet, dürfen keine Stoffe geschmolzen werden, welche schmelzbare Metalle liefern, ferner keine salpetersauren Salze, keine phosphorsauren Salze bei Anwesenheit von Kohle oder organischen Stoffen, keine schmelzbaren Cyanverbindungen, keine Schwefelmetalle und keine Chlor entwickelnden Stoffe. Auch ist es nicht gut, Platintiegel direct zwischen glühende Kohlen zu stellen; man setzt sie der Einwirkung von Kohlenfeuer nur in Porzellan- oder Thontiegeln aus.

Werden in Wasser oder in Säuren unlösliche Substanzen mit kohlensauren Alkalien, mit Aetzkali, mit doppelt schwefelsaurem Kali, mit Barythydrat u. s. w., was am besten in Platintiegeln geschehen kann, §. 93.

geschmolzen und durch diese Procedur in Wasser oder Säuren löslich, so nennt man es Aufschliessen. —

Die Verflüchtigung.

§. 94. Manche feste und die meisten flüssigen Stoffe können durch Erhöhung der Temperatur in den gas- oder dampfförmigen Zustand übergeführt werden. Bei Abnahme der Temperatur kehren sie wieder in den ursprünglichen Zustand zurück. Auch hier, wie beim Schmelzen, ist der Uebergang in den anderen Aggregatzustand bei gleichem äusseren Druck an eine ganz bestimmte Temperatur gebunden, und man nennt diesen Punkt den Siedepunkt, Kochpunkt, wenn dabei der geschmolzene feste oder ursprünglich flüssige Körper durch die sich entwickelnden Gas- oder Dampfblasen in wallende Bewegung geräth. —

§. 95. Sehr oft aber ist es auch der Fall, dass ein flüssiger oder fester Körper bei gewöhnlicher oder nur um Weniges gesteigerter Temperatur theilweise flüchtig wird und so nach und nach verdampft. Wasser z. B. siedet bei gewöhnlichem Luftdruck von $0{,}760^{m/m}$ bei 100^{0} C. und entwickelt Wassergasblasen; allein das Wasser verdampft auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja sogar bei einer Temperatur, die dem Gefrierpunkt nahe liegt, wenn die dasselbe umgebende Luft nicht mit Wasserdunst vollkommen gesättigt ist. In einer flachen Schaale der freien Luft ausgesetzt ist es, je nach der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgrade der Luft, binnen relativ kurzer Zeit verschwunden. — Ebenso verhalten sich auch viele andere flüssige und feste Körper, z. B. selbst Quecksilber, Jod u. s. w.

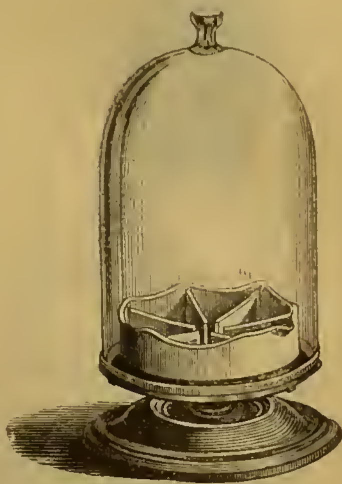
Stets aber steigt die Intensität der Verflüchtigung oder Verdampfung mit der Höhe der Temperatur, mit dem schnellen Wechsel der über der sich verflüchtigenden Substanz befindlichen Luft- oder Gasschichten und mit der Abnahme des äusseren Druckes.

Flüchtige Stoffe muss man daher immer in wohlverschlossenen, möglichst kühl zu erhaltenden Gefässen aufbewahren, ja unter Umständen durch Einschmelzen in starke Glasröhren hermetisch verschliessen. Umgekehrt wird man das Verdampfen oder Verflüchtigen begünstigen durch Erhöhung der Temperatur, durch möglichst gesteigerte Berührung mit trocknen Luft- oder Gasschichten; daher durch möglichste Erneuerung dieser letzteren, um die bereits mit dem verdunstenden Körper gesättigten Schichten zu entfernen und neue zuzuführen, durch Herstellung einer möglichst grossen Oberfläche, um die Berührungspunkte zu vermehren, und endlich durch Verminderung des Druckes, Herstellung eines relativen Vacuums.

§. 96. Man macht hiervon bei chemischen und technischen Operationen eine sehr ausgedehnte Anwendung. Man bewerkstelligt die Verdunstung

durch Anwendung möglichst flacher Porzellanschaalen oder Pfannen; man wendet die Luftpumpe an; man setzt die zu verdampfende Flüssigkeit, namentlich wenn Wasser entfernt werden soll, über Schaalen mit concentrirter Schwefelsäure (Fig. 3.), die den freigewordenen Wasserdampf alsbald binden und aus dem Raume entfernen; man führt über die zu verdunstende Flüssigkeit, oder über den festen Körper, aus welchem flüchtige Theile entfernt werden sollen, einen trocknen warmen Luftstrom u. s. w.

Fig. 3.



Exsiccator.

Das gleiche Verfahren schlägt man natürlich ein, wenn flüchtige Stoffe von nicht flüchtigen getrennt werden sollen, wenn feste, unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen nicht flüchtige Körper von flüchtigen, z. B. von Wasser, befreit werden sollen, also beim Trocknen u. s. w.

Dass man in allen diesen Fällen, wenn es geschehen darf, am schnellsten zum Ziele kommt, wenn diejenige Temperatur, bei welcher der flüchtige Stoff siedet, hervorgebracht wird, ist klar, da ja bei dieser Temperatur die grösste Menge des flüchtigen Stoffes in der relativ kürzesten Zeit in den gas- oder dampfförmigen Zustand übergeht. Ja für manche feste Substanzen ist diese Temperatur unumgänglich nöthig, da sie bei einer niederern sich nicht verflüchtigen würden, z. B. Salmiak, Schwefel, Quecksilberchlorid u. s. w.

Diejenigen Operationen, welche die Trennung flüchtiger Stoffe von nicht flüchtigen, oder weniger flüchtigen bezwecken, sind die Destillation und Sublimation. Bei ersterer wird der flüchtige Körper als Flüssigkeit, bei letzterer im festen Zustande wieder erhalten. §. 97.

Für erstere Operation dient die Retorte und Vorlage. Beide können entweder einfach mit einander verbunden sein (Fig. 4), wenn die abzudestillirende Flüssigkeit weniger flüchtig ist und bei geringer Erniedrigung der Temperatur schon wieder in den tropfbar flüssigen Zustand zurückkehrt, oder es ist zwischen Retorte und Vorlage noch ein Zwischenapparat angebracht, der sowohl dazu dient, Retorte und Vorlage genauer zu verbinden, als auch beide weiter von ein-

Fig. 4.



Retorte mit Vorlage.

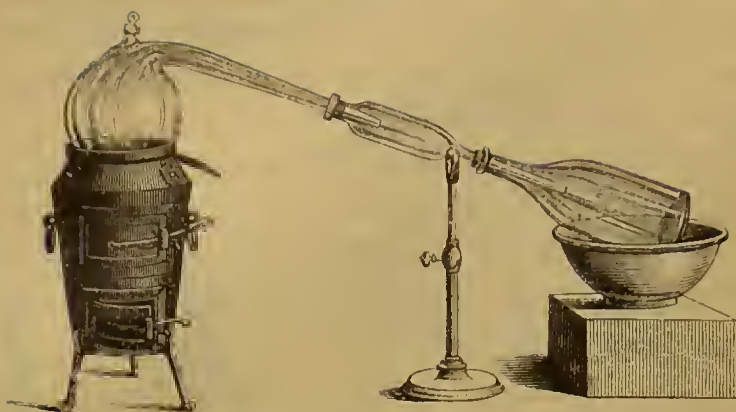


Fig. 5.

Destillation mit Allonge.

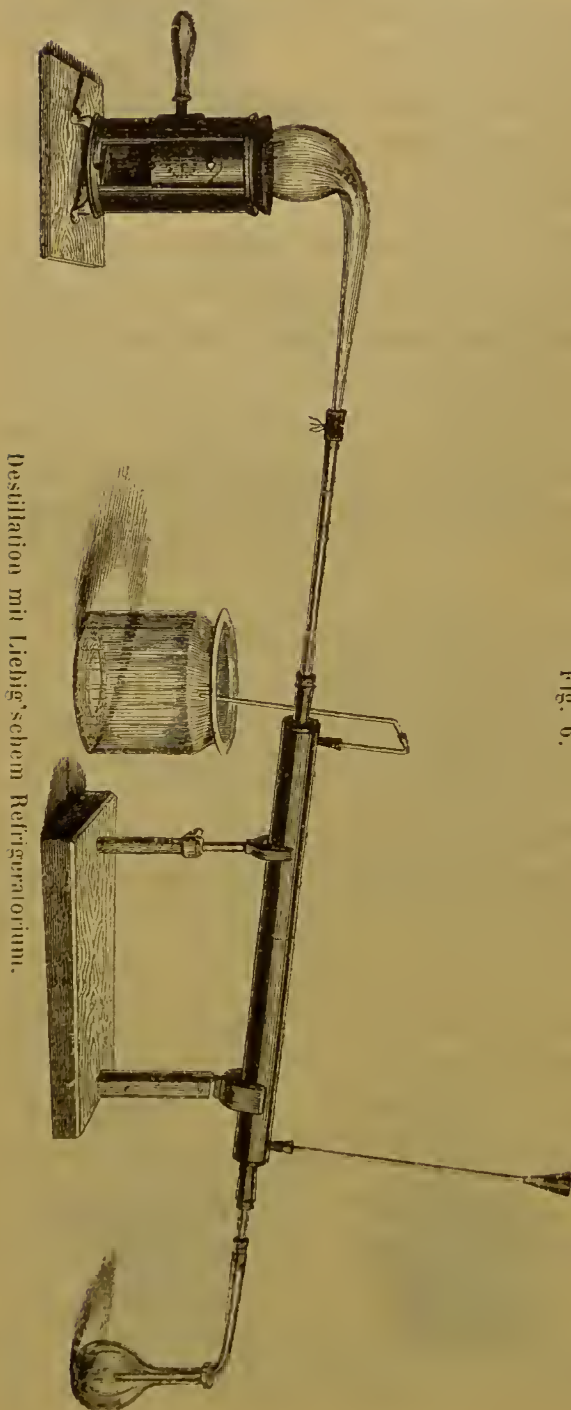


Fig. 6.

Destillation mit Liebig'schem Refrigeratorium.

ander zu entfernen (Vorstoss) (Fig. 5); oder endlich es befindet sich zwischen Retorte und Vorlage ein eigener Kühlapparat, in welchem auf der unteren Seite fortwährend kaltes Wasser einfliesst, während es auf der oberen wieder abläuft (Kühlapparat, Refrigeratorium) (Fig. 6). Sind bei diesen Operationen leichter flüchtige Stoffe von schwerer flüchtigen durch die Destillation zu trennen, so gibt man oft im Anfange weniger Feuer, hängt einen Thermometer in die Flüssigkeit, um deren Temperatur genau reguliren zu können, und erst wenn es sich darum handelt, den schwerer flüchtigen Theil ebenfalls überzudestilliren, sucht man durch vermehrte Zufuhr von Wärme die Temperatur der Flüssigkeit allmählig zu steigern. Dass in allen diesen Fällen, je nach der Natur der zu destillirenden Stoffe und je nach der Menge derselben, die Apparate eine verschiedene, modificirte Form haben können, versteht sich von selbst. Am gewöhnlichsten sind für kleinere Operationen die Retorten und Vorlagen von Glas; seltener von Blei, Zinn, Porzellan, Platin u. s. w.; im Grossen entweder auch von Glas, oder von Thon oder Metall. — Das Destilliren geschieht entweder auf dem Wasser- oder Sandbade, oder über freiem Feuer.

Auch bei der **Sublimation** ist sowohl das Material der Geräthschaften, als die Form derselben, je nach der Menge, der Natur der zu sublimirenden Stoffe und nach ihrer grösseren oder geringeren Flüchtigkeit verschieden.

Bei Prüfung auf die Sublimationsfähigkeit im Kleinen kann in der Regel ein trocknes Glasröhrchen, das entweder unten offen, oder geschlossen ist, angewendet werden. Bei grösseren Mengen dient der Sublimirkolben (Fig. 7), oder bei flüchtigeren Substanzen die Retorte mit Vorlage, oder noch zusammengesetztere Apparate. —

Fig. 7.



Sublimir-Kolben.

Das Sublimiren geschieht in der Regel entweder aus dem Sandbade, oder bei weniger flüchtigen Substanzen über freiem Feuer.

Condensation von Gasen zu flüssigen oder festen Körpern.

Wie schon zum Theil aus den Operationen der Destillation und Sublimation hervorgeht, wird durch Erniedrigung der Temperatur sehr oft der gas- oder dampfförmige Aggregatzustand in den tropfbar flüssigen, ja selbst in den festen zurückgeführt. Nicht immer aber reichen unsere gewöhnlichen Mittel in dieser Beziehung aus, und es muss für viele, insbesondere für die bei den gewöhnlichen Temperaturen gasförmigen Stoffe nebst der Erniedrigung der Temperatur auch noch ein weiteres Moment, und zwar das der Compression, in gleichzeitige Mitanwendung kommen, um Gase tropfbar flüssig zu erhalten. §. 98.

Diese Operation geschieht im Kleinen in starken im Knie gebogenen geschlossenen Glasröhren (Fig. 8), wo in dem einen Schenkel die Entwickelung des Gases vorgenommen wird, während der andere Schenkel der geschlossenen Röhre in einer Kältemischung steckt.

Fig. 8.



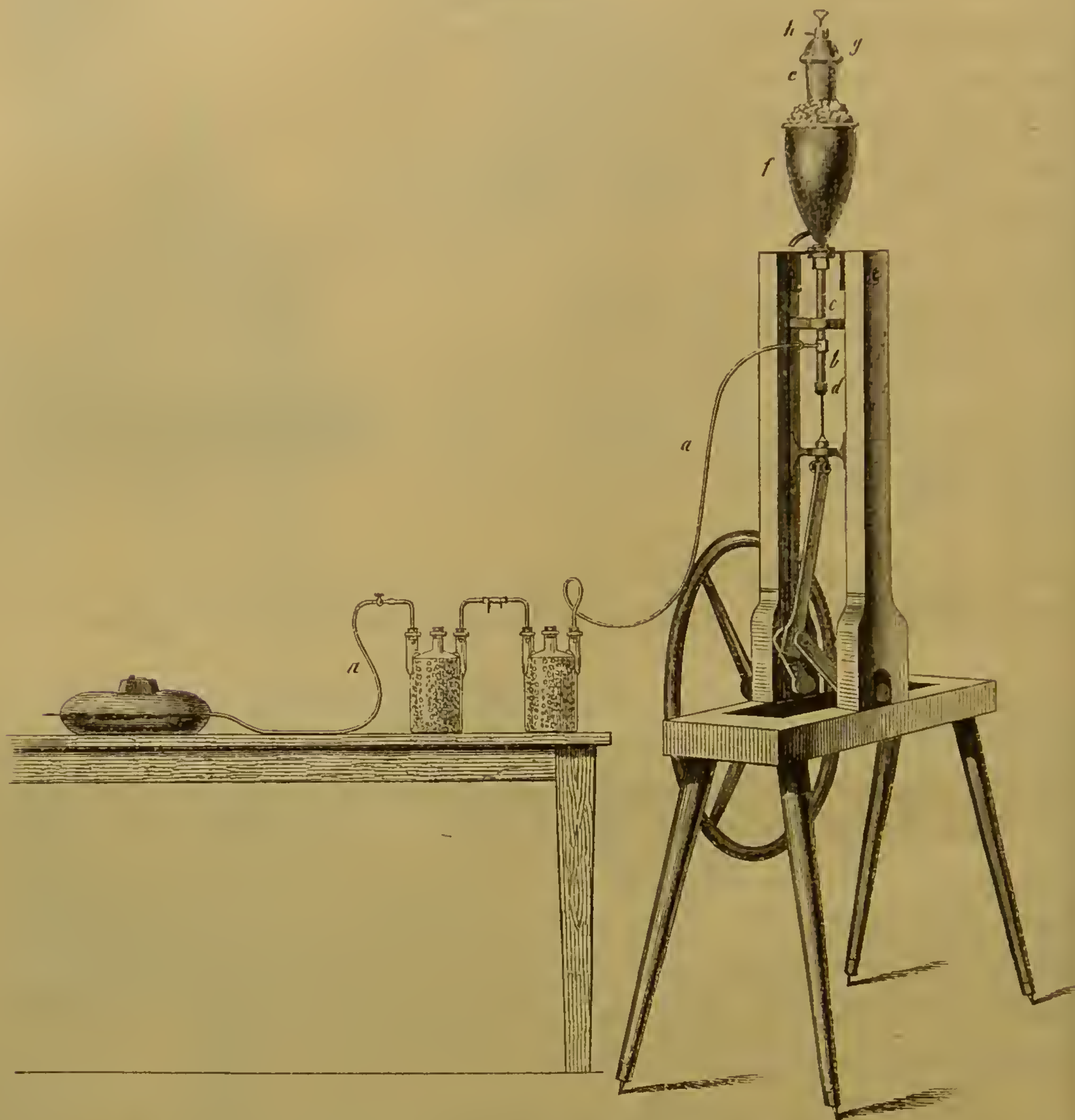
Gasverdichtungsrohre.

Der Druck des sich entwickelnden Gases auf das bereits entwickelte im Verein mit der Temperaturerniedrigung bewirkt dann die Condensation mancher Gase.

Handelt es sich aber darum, grössere Mengen eines Gases zu ver-

dichten, so muss dieses in einem zusammengesetzteren Apparate, wozu namentlich der von Natterer in Wien construirte sich sehr gut eignet, vorgenommen werden. (Fig. 9 a und b.)

Fig. 9 a.



Natterers Kohlensäure-Verdichtungs-Apparat.

Die Caoutchukröhre *a* führt durch die Röhre *b* das getrocknete Gas in die Röhre *c* und aus dieser, in der sich der luftdicht schliessende Kolben *d* bewegt, in die mit einem nach innen sich öffnenden Ventil versehene Condensationsflasche *e*.

Diese letztere steht noch in einem mit einer Kältemischung umgebenen Behälter *f* und besitzt an ihrem oberen Ende ein Schraubenventil *g*, welches nach seiner Lösung das Ausfliessen der condensirten Flüssigkeit durch das Röhrchen *h* gestattet, wenn die Condensationsflasche auf ihren Kopf gestellt wird. Fig. 9 b. zeigt die innere Construction der Condensationsflasche *e*.

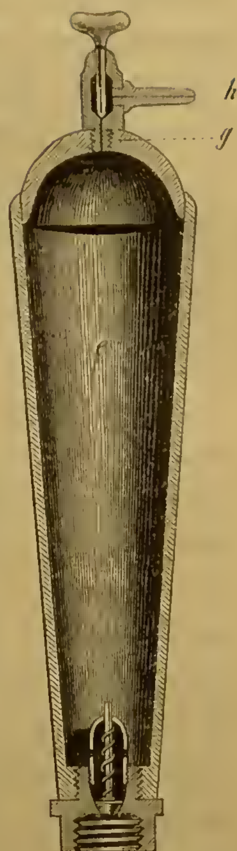


Fig. 9 b.

Manche Gase werden, wenn sie in dieser Weise tropfbar flüssig dargestellt wurden und durch eine feine Spitze in die Luft einer Flasche ausfliessen, durch die grosse Verdunstungskälte, die ein Theil der dabei wieder gasförmig werdenden Flüssigkeit hervorruft, sogar fest, und zwar in Form einer feinen, schneeförmigen Masse. Die Verdunstungskälte solcher flüssigen oder festen Substanzen wird ferner bisweilen in Verein mit Aether benutzt, um andere flüssige oder gasförmige Substanzen zu verdichten, und es kann dadurch eine Temperaturerniedrigung bis 110° C. hervorgebracht werden.

Kältemischungen geringeren Grades sind pulverisirte Salze, z. B. Salpeter, Kochsalz, Salmiak, Chlorcalcium und Wasser, phosphorsaures Natron mit Salpetersäure u. s. w.

Stärkere Temperaturerniedrigung tritt beim Mischen derselben mit Schnee oder gestossenem Eis ein, und es kann z. B. durch gleiche Theile Schnee und Kochsalz eine Temperatur von — 17—18°, durch gleiche Theile Schnee und krystallisirtes Chlorcalcium eine solche von —45° und mit 1 Schnee und 2 Chlorcalcium sogar bis —55° erzeugt werden. Die betreffenden Substanzen müssen dabei möglichst fein pulverisirt und am besten vorher in kleinen Flaschen in den Schnee gestellt worden sein. —

Gase, die bis jetzt durchaus nicht verdichtet werden konnten, heissen permanente. Es gehören dazu Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w. §. 99.

Solche, die flüssig, oder fest erhalten werden können, heissen compressible oder condensirbare, z. B. Ammoniak, schweflige Säure, Chlor, Kohlensäure u. s. w.

Oft wird nebst der Temperatur mittelst des Manometers auch der Druck gemessen, bei dem die Aenderung des Aggregatzustandes eintritt. So wird schweflige Säure unter 1 Atmosphärendruck bei — 10° flüssig; bei 3½ Atmosphärendruck schon bei + 20°; während Kohlensäure bei 0° eines Atmosphärendrucks von 38,5 und bei — 20° eines solchen von 21,1 bedarf. —

Aenderungen des Aggregatzustandes durch Auflösung und Absorption.

Nebst den durch Temperatur und Druck bewirkten Veränderungen des Aggregatzustandes können auch durch flüssige und selbst gasförmige Substanzen feste oder flüssige in ihrem Aggregatzustande Aenderungen erfahren. §. 100.

Man nennt derartige Aenderungen, die durch flüssige Stoffe an festen hervorgebracht werden, Auflösungen; werden Gase von Flüssigkeiten aufgenommen, so heisst man es Absorption, und wenn Gase die Dämpfe flüssiger Körper in sich aufnehmen, oder wenn solche im Vacuum sich verflüchtigen, Verdampfung.

Das gewöhnlichste und allgemeinste Auflösung- und Absorptionsmittel ist das Wasser.

Da dieses jedoch nicht alle Stoffe löst, so wendet man für manche derselben Weingeist, Alkohol, Aether, flüchtige Oele, Chloroform, Benzoe u. s. w. an.

Man nennt Stoffe, die sich leicht und reichlich lösen, leicht lösliche, die gegentheiligen schwer lösliche. Beides ist natürlich nur relativ nach der Art des Auflösungsmittels und häufig nach seiner Temperatur, weshalb diese in der Regel dabei genannt werden.

§. 101. Man nennt eine Flüssigkeit gesättigt, wenn sie unter den gerade bestehenden Temperatur- und Druckverhältnissen nichts mehr von einem festen oder gasförmigen Stoffe aufnehmen kann. Mit der Aenderung der Temperatur und des Druckes ändert sich auch meistens die Sättigung, so zwar, dass bei Erniedrigung der Temperatur die Differenz des gelösten festen Stoffes meistens sich unlöslich ausscheidet, und umgekehrt bei Gasen durch Erhöhung der Temperatur oder bei Abnahme des Druckes ein Theil des Gases entweicht.

Die Verhältnisse der Löslichkeit der Körper in betreffenden Flüssigkeiten, oder deren Unlöslichkeit darin liefern in der Regel die wichtigsten Eigenschaften derselben, und dienen vorzugsweise bei der analytischen Diagnose und bei der Charakteristik der Stoffe.

Es ist nachgewiesen, dass bei der Auflösung in Wasser sich viele Stoffe mit einem gewissen Theile desselben zuerst chemisch, d. h. nach gewissen constanten Zahlenverhältnissen, verbinden, und dass erst dann eine einfache Lösung oder Mischung dieser Verbindungen in der grösseren Flüssigkeitsmenge stattfindet. Ist diese Grenze erreicht, so kann sich der betreffende, dann meist lösliche Körper in allen darüber hinausgehenden Wassermengen lösen.

§. 102. Solche Lösungen, sowie überhaupt die der flüssigen Stoffe in oder mit flüssigen, heissen Mischungen.

Wasserfreie Schwefelsäure in Wasser gebracht ruft eine bedeutende Temperaturerhöhung hervor, die bis zum Kochen des Wassers, ja sogar bis zur heftigen, raschen Dampfbildung und Explosion sich steigern kann. Auch Schwefelsäure, die schon die zu ihrer Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nöthige Wassermenge besitzt, erhitzt sich noch sehr stark mit Wasser.

§. 103. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass z. B. die wasserfrei

Schwefelsäure sich in mehreren durch Zahlen ausdrückbaren constanten Verhältnissen mit Wasser chemisch verbindet. Diese chemische Verbindung ist die Ursache der Wärmebildung, und sind diese Proportionen erreicht, so mischt sich das letzte der so erhaltenen Hydrate $(SO_3 + 3HO)$ mit den weiteren Wassermengen in jedem Verhältniss.

Auch bei Basen und vielen Salzen finden ähnliche Verhältnisse statt, während es andererseits auch Basen und Salze gibt, die durch Zusammenbringen mit Wasser weder dasselbe chemisch binden, noch sich darin lösen.

In der Regel lösen sich jene Körper, die einen Theil des Wassers sich chemisch aneignen, mit Temperaturerhöhung auf, während solche, welche kein Wasser chemisch binden, sich unter Temperaturerniedrigung auflösen. (Salpetersaure Salze und manche Chlormetalle.) §. 104.

Die Auflösung selbst, sie mag in Wasser oder einem anderen Menstruum vor sich gehen, erfolgt um so rascher, je mehr der zu lösende Körper der Flüssigkeit Berührungspunkte darbietet, je mehr die bereits mit aufgelösten Theilen geschwängerte Flüssigkeit durch neue, nicht oder weniger gesättigte ersetzt wird, und häufig dadurch, dass die Temperatur der Flüssigkeit erhöht wird. Daher werden die betreffenden Stoffe pulverisirt oder zerstossen, die Flüssigkeit häufig umgerührt und erwärmt, um rasch gesättigte Lösungen zu erzielen. §. 105.

Um die aufgelösten Stoffe wieder fest zu erhalten, lässt man die warm gesättigten Flüssigkeiten erkalten, und wenn dies nicht ausreicht, wird die Flüssigkeit theilweise oder ganz verdampft, oder endlich deren Lösungsvermögen durch Zusatz anderer Substanzen vermindert, oder ganz aufgehoben. §. 106.

In letzterer Hinsicht kann oft der Zusatz von Wasser zu einer weingeistigen, oder Zusatz von Weingeist zu einer wässerigen Lösung gute Dienste leisten, insbesondere wenn, wie dieses oft der Fall ist, eine Flüssigkeit verschiedene feste Stoffe von verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen enthält.

Bei dieser Ausscheidung der gelösten Stoffe aus ihren Lösungsmitteln erhält man dieselben häufig im krystallisirten Zustande, und diese Krystalle um so schöner, je langsamer die Ausscheidung erfolgt, und je grösser die aufgelöste Substanzmenge war. §. 107.

Man befördert die Ausscheidung durch sehr langsames Verdampfen der Flüssigkeiten. Man hängt Fäden in dieselben ein (Zuckerlösung), da an rauhen und spitzigen Stoffen die Krystalle sich leichter ansetzen u. s. w.

Manchmal ist es der Fall, dass Lösungen, die in der Wärme gesättigt sind, beim ruhigen Stehen und Erkalten, insbesondere bei Abschluss der Luft, vollkommen flüssig bleiben, während sie unter anderen §. 108.

Umständen ihren Ueberschuss an aufgelösten Stoffen längst abgeschieden hätten. So wie man aber die Flüssigkeit stark erschüttert, oder einen festen Körper, z. B. ein Stückchen des aufgelösten Stoffes im festen Zustand, hineinwirft, entsteht plötzlich eine durch die ganze Flüssigkeitsmasse sich fortpflanzende Krystallisation. Am schönsten zeigen dieses Phänomen das schwefelsaure und das unterschwefligsaure Natron. Man nennt solche Lösungen übersättigte.

Verbindungen mit Wasser nach bestimmten Zahlenverhältnissen.

§. 109. Viele Körper sind im Stande, wie schon oben angedeutet wurde, sich mit einer bestimmten Menge Wasser chemisch zu verbinden. Sie sind in diesem Zustande entweder fest oder auch flüssig.

Bei Säuren und Basen nennt man das mit denselben chemisch verbundene Wasser Hydratwasser, und es vertritt bei ersteren das Wasser die Stelle einer Basis, weshalb es auch basisches Wasser genannt wird; bei letzteren aber die Stelle einer Säure und heisst saures Wasser. Während dieses Wasser bei manchen Säuren und Basen durch verschiedene Erhöhung der Temperatur ausgeschieden werden kann, ist es mit anderen so fest verbunden, dass es selbst durch Glühen und Schmelzen derselben nicht ganz entweicht, oder dass wenigstens die damit verbundenen Stoffe gleichzeitig mit verdampfen. (Kalihydrat, Schwefelsäurehydrat, einbasisches Phosphorsäurehydrat).

Viele Säuren und Basen vermögen in mehr als einem Verhältniss sich mit Wasser zu verbinden (Schwefelsäure, Kali u. s. w.); in der Regel sind dann die nach der ersten folgenden Verbindungen weniger constant. Man nimmt an, dass diese weiteren Wassermengen, die nicht dem einfachen Aequivalentverhältniss mehr entsprechen, in welchem sich Metalloxyde mit den Säuren und umgekehrt verbinden, in einem anderen Zustande damit verbunden seien, und heisst dieses Wasser Krystallwasser. Man bezeichnet es auch oft in den Formeln anders, z. B. $KaO, HO + 4aq.$ und $SO_3, HO + 2aq.$

§. 110. Auch die Salze, als Verbindungen aus Säure und Metalloxyd, oder Salzbilder und Metall, sind im Stande, bestimmte Quantitäten Wasser chemisch aufzunehmen und damit feste Stoffe zu bilden. Da dieses Wasser in der Regel innig mit der Krystallform dieser Salze zusammenhängt, in der Art, dass dieselben meistens bei Verlust dieses Wassers undurchsichtig werden oder zerfallen, so hat man es Krystallwasser genannt.

Bei manchen Salzen, z. B. dem Glaubersalz, kohlensauren und phosphorsauren Natron, ist die Quantität dieses Krystallwassers sehr beträchtlich und kann mehr als die Hälfte des Gewichtes der Krystalle betragen. —

Salze, die bei hohen Temperaturen sich ausscheiden, nehmen in er Regel kein oder weniger Krystallwasser auf, als bei niederen Temeraturgraden. Salze, die verschiedene Krystallwassermengen aufnehmen önnen, zeigen dann entsprechend auch andere Krystallformen, z. B. nterschwefelsaurer Baryt, schwefelsaures Nickeloxydul u. s. w.

Ist in einer Flüssigkeit viel freie Schwefelsäure enthalten, so scheien sich manche Salze bei höherer Temperatur wasserfrei aus, z. B. hwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Zinkoxyd u. s. w.

Die Menge des Krystallwassers nach Aequivalenten kann von 1 bis 4 Aequivalente betragen; so enthält z. B. der gewöhnliche Alaun 24 equivalente Krystallwasser.

Das Krystallwasser kann theilweise schon bei gewöhnlicher Temeratur an der Luft entweichen, z. B. schwefelsaures Natron, oder es eht bei 100°, oder bei manchen bei noch höheren Temperaturen erst ollständig hinweg. Ist ein Salz reich an Krystallwasser und wird rasch rhitzt, so schmilzt es in demselben (wässeriger Fluss), indem asselbe, früher fest, also Eis, nun zu Wasser wird und das Salz aufst. Erst nach Verlust desselben oder beim Erkaltenlassen wird das alz, und bisweilen erst nach längerem Stehen oder Berühren mit einem sten Körper selbst fest. Letztere Erscheinung zeigt namentlich in ässerigen Fluss versetztes unterschwefligsaures Natron. §. 111.

Oft wird bei Salzen, die mehrere Aequivalente Krystallwasser entalten, eines derselben mit viel grösserer Verwandtschaft zurückgehalten, s die übrigen; z. B. schwefelsaure Magnesia krystallisirt mit 7 Aequiv. Vasser, wovon 6 bei 132°, das siebente aber erst bei 238° entweicht. an hat dieses letztere zum Unterschiede Halhydratwasser oder onstitutionswasser genannt. (Graham.) §. 112.

Vom eigentlichen Krystallwasser ist ferner noch das basische oder aure Wasser zu unterscheiden, welches in basischen und sauren alzen vorkommt, von denen die ersteren als Verbindungen eines eutralen Salzes mit Basishydrat, die letzteren als Verbindungen eines eutralen Salzes mit Säurehydrat zu betrachten sind. §. 113

Z. B. die gewöhnliche kohlensaure Magnesia ist ein basisches Salz ach der Formel: $3MgO, CO_2 + MgO, HO$; saures schwefelsaures Kali t $KaO, SO_3 + SO_3HO$.

Basisches Wasser kann in solchen Salzen vertreten werden durch etalloxyde, wodurch dann sogenannte Doppelsalze entstehen.

Z. B. $KaO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6aq$.

uflösung von Flüssigkeiten, Gasen und Dämpfen in Wasser. Diffusion.

Wie sich feste Stoffe in Wasser lösen, so können auch viele issige und luftförmige Stoffe von demselben aufgenommen werden. §. 114.

Allein hier zeigen sich nicht, oder nur selten chemische Verbindungen.

Weingeist und Wasser mischen sich z. B. in allen Verhältnissen miteinander; während andererseits Wasser und Oel sich nicht mit einander mischen.

Man hat diese Mischbarkeit flüssiger Stoffe mit dem Namen Diffusion bezeichnet und versteht darunter auch die Mischbarkeit wässeriger Lösungen mit verschiedenen gelösten Substanzen.

Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte diffundiren oft ziemlich langsam, namentlich wenn die specifisch leichtere auf die schwerere behutsam aufgegossen wird. Erwärmung und Umschütteln, Rühren u. s. f. begünstigen die Diffusion von Flüssigkeiten.

§. 115. Tritt die Diffusion zweier Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand, z. B. thierische Blase, Gyps u. s. w. ein, so heisst eine solche Diffusion Endosmose. Concentrirtere Lösungen nehmen aus verdünnteren und am meisten aus reinem Wasser eine verhältnissmässige Menge Flüssigkeit durch den porösen Körper auf, während sie gleichzeitig eine geringe Menge ihrer löslichen Bestandtheile dafür an die verdünntere Flüssigkeit abgeben. Die Menge des hierbei eintretenden Wassers ist der Menge des austretenden Salzes in gewissem, für die verschiedenen Salze und die verschiedenen Scheidewände verschiedenem Grade proportional. Man hat dieses Verhältniss das endosmotische Aequivalent der gelösten Stoffe genannt.

Diffusion von Gasen.

§. 116. Auch die gasförmigen Stoffe zeigen die Erscheinungen der Diffusion. Von ihrer Berührungsfläche aus durchdringen sie sich gegenseitig so lange, bis das Gemisch derselben allseitig vollkommen gleichmässig geworden ist. Doch findet auch bei den Gasen eine verschiedene Geschwindigkeit in der gegenseitigen Mischung statt, die namentlich von den Druckverhältnissen influirt wird. —

Auch hier tritt eine Verlangsamung der Diffusion, aber keine Ausschliessung ein, wenn die Gase sich durch poröse Zwischensubstanzen berühren.

Man hatte seither angenommen, dass die durch Diffusion ineinander geströmten Volumina zweier Gase im umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzeln aus ihren specifischen Gewichten stehen.

Bunsen hat in der neuesten Zeit durch eine Reihe genauer Versuche gezeigt, dass dieses nicht der Fall ist. Bei der Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff ergab sich, dass sich die einströmende Sauerstoffmenge zu der ausströmenden Sauerstoffmenge, wie 1 : 3,345 verhält, und dass dies Verhältniss während der untersuchten Dauer der Diffusion

constant bleibt. Endlich beobachtete Bunsen auch, dass innerhalb gewisser Grenzen die Geschwindigkeit, mit der eine Gasart ein poröses Diaphragma durchströmt, proportional ist der Druckdifferenz des Gases oberhalb und unterhalb des Diaphragma's und einem Reibungscoëfficienten, der von der Natur des Gases und des Diaphragma's abhängt. Diese Sätze sind innerhalb ähnlicher Grenzen auch in Beziehung auf partiäre Pressungen gemischter Gase gültig.

Absorption der Gase durch Flüssigkeiten und Absorptionscoëfficienten.

Verschiedene Gase werden von verschiedenen Flüssigkeiten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in verschiedener Menge aufgenommen. Im Allgemeinen ist die Menge von Gas grösser, wenn dasselbe auf die Flüssigkeit selbst, oder einen in ihr aufgelösten Stoff eine chemische Wirkung auszuüben vermag. Wo dieses nicht der Fall ist, hängt die Menge des aufgenommenen Gases ab: 1) von der Natur desselben, 2) von der Natur der Flüssigkeit, 3) von der Temperatur und 4) von dem Drucke. §. 117.

Diejenige Zahl, welche die Volumina oder Bruchtheile eines Volumen Gas ausdrückt, welche von einem Volumen einer Flüssigkeit bei 0° und $0^m,76$ Quecksilberdruck absorbirt werden können, nennt man den Absorptionscoëfficient eines Gases.

Da der Werth dieser Coëfficienten mit wachsender Temperatur nach einem Verhältnisse abnimmt, welches von der chemischen Natur sowohl des Gases, als der absorbirenden Flüssigkeit abhängt, so können diese Absorptionscoëfficienten für verschiedene Temperaturen nur durch genaue Versuche ermittelt werden.

Dagegen bleibt der Absorptionscoëfficient eines Gases bei gleicher Temperatur, aber mit verschiedenem Drucke stets derselbe, da der Absorptionscoëfficient nicht die Gewichte, sondern die Volumina des absorbirten Gases ausdrückt, diese aber von dem jeweiligen Drucke bedingt sind.

Da mit abnehmendem Druck eine Volumzunahme einer bestimmten Gewichtsmenge Gas stattfindet, und umgekehrt mit zunehmendem Druck dieselbe Gewichtsmenge an Volumen verliert, so kann die bei verschiedenem Druck absorbirte Gewichtsmenge unter Umständen gleich gross sein, während die Volummenge des absorbirten Gases eine verschiedene ist.

So absorbirt z. B. 1 Vol. Wasser von 0° C. 1,796 Vol. kohlensaures Gas bei $0^m,76$ Quecksilberdruck; dasselbe Vol. Wasser von 20° C. bei demselben Druck nur 0,901 Vol. Kohlensäure. Unter dem 2fachen Drucke absorbirt Wasser von 0° C. ebenfalls 1,796 Vol. Kohlensäure und bei 20° C. 0,901 Vol. Kohlensäure. Es wiegen aber 1000 CC. Kohlen-

säure bei 0° und 0m,76 Quecksilberdruck 1,96664 Grm., während sie unter dem doppelten Druck 2 × 1,96664 Grm. und unter dem halbfachen Druck nur 0,5 × 1,96664 Grm. wiegen.

Da die Absorptionscoëfficienten nur das Volumen, nicht aber das Gewicht der Gase ausdrücken, so ist mithin der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure für Wasser von 0° unter jedem Drucke = 1,7967, für Wasser von 20° = 0,9014, für Wasser von 15° C. 1,0020, d. h. Wasser vermag bei gewöhnlicher Temperatur (15° C.) nahezu sein gleiches Volumen Kohlensäure zu absorbiren.

Für Alkohol sind die Absorptionscoëfficienten der Kohlensäure und der meisten übrigen Gase viel grösser. Z. B. für Alkohol von 0° ist derselbe bei Kohlensäure 4,3295, für Alkohol von 15° C. 3,1993, d. h. Alkohol von gewöhnlicher Temperatur nimmt etwas weniger als 3mal so viel Kohlensäure auf, als Wasser von derselben Temperatur.

§. 118. Die Absorptionscoëfficienten der einzelnen Gase werden später bei denselben einzeln angegeben werden, in soweit sie für 0° und 20° C. ermittelt sind. —

Aus Obigem folgt mithin, dass, wenn eine Flüssigkeit für niedere Temperaturgrade mit einem Gase gesättigt ist, und die Temperatur der Flüssigkeit zunimmt, dann ein Theil des absorbirten Gases entweiche. Ebenso wird mit gemindertem Druck eine dem geänderten Volum des Gases proportionale Menge selbst bei gleichbleibender Temperatur aus der Flüssigkeit austreten.

Die Absorptionscoëfficienten der Gase gegen Wasser können bedeutende Aenderungen erfahren durch in dem Wasser aufgelöste andere Körper, namentlich Salze. In der Regel wirken dieselben schwächend auf das Absorptionsvermögen des Wassers; z. B. kochsalzhaltiges Wasser absorbirt weniger Chlor, als reines. Da, wo das Umgekehrte, nämlich eine Steigerung des Absorptionsvermögens, beobachtet wird, erfolgen in der Regel chemische Anziehungen zwischen den gelösten Salzen und dem Gase; z. B. phosphorsaures Natron, in Wasser gelöst, steigert die Absorptionskraft des Wassers für Kohlensäure, indem wahrscheinlich ein Aequiv. Natron sich mit Kohlensäure chemisch verbindet.

Tritt das Wasser aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand des Eises über, so verliert es damit seine Fähigkeit, Gase absorbirt zu behalten, sie scheiden sich dann in Blasen aus, die theilweise von dem festwerdenden Wasser mechanisch eingeschlossen werden.

Durch Eintragen fester Stoffe, namentlich im fein pulverisirten Zustande, wird das Entweichen eines absorbirten Gases sehr beschleunigt; z. B. kohlensäurehaltiges Wasser mit Zucker. —

§. 119. Endlich muss auch noch hervorgehoben werden, dass ein von einer Flüssigkeit absorbirtes Gas durch ein anderes mit dieser Flüssigkeit in

Berührung kommendes Gas ausgetrieben werden kann. Je grösser der Absorptionscoëfficient eines Gases für eine Flüssigkeit ist, desto mehr wird dieses Gas ein anderes, dessen Absorptionscoëfficient kleiner ist, auszutreiben vermögen. Doch kommt hier natürlich auch die Menge in Betracht, und es kann z. B. die Kohlensäure durch eine relativ bedeutende Menge des mit viel geringerem Absorptionscoëfficienten versehenen Wasserstoffgases ausgetrieben werden.

Daher wird Wasser, mit welchem Gase es auch immer gesättigt sein mag, vorausgesetzt, dass nicht chemische Verbindung stattfindet, wie z. B. beim Salzsäuregas u. s. w., beim freien Stehen an der Luft schliesslich immer sein absorbirtes Gas abgeben und Luft dafür aufnehmen, weil eben die Luftmenge eine unbegrenzte ist.

Ebenso nimmt Wasser oder Alkohol aus einer Mischung von mehreren Gasen von jedem Gase einen Antheil auf, der einestheils dem Absorptionscoëfficienten des Gases, andererseits aber auch dem relativen Mengenverhältniss der vorhandenen Gase entspricht; die Gase treten daher in einem anderen Verhältnisse in die Flüssigkeit ein, als in welchem sie dieselbe berühren, und das Gasgemenge kann in Folge dessen, je nach der vorhandenen Flüssigkeitsmenge, bedeutende Veränderungen in seiner Mischung erleiden.

Da in einem Gasgemenge jeder Bestandtheil einen solchen Druck §. 120. ausübt, als ob er allein vorhanden wäre, und der Druck der gemischten Gase gleich ist der Summe der Druckkräfte der einzelnen Gemengtheile des Gases, so heisst letzterer der Totaldruck, die einzelnen Druckkräfte aber die Partialdrucke der Gase. In trockner, kohlensäurefreier atmosphärischer Luft ist z. B. unter normalen Verhältnissen der Partialdruck des Sauerstoffs $= \frac{20,9}{100} = 0,209 . 0,76 = 0,159^{mm}$; der des Stickstoffs $= \frac{79,1}{100} = 0,791 . 0,76 = 0,601^{mm}$. $0,601^{mm}$ und $0,159^{mm}$ geben aber $= 0,760^{mm}$, d. h. den normalen Totaldruck.

Da nun die Absorptionscoëfficienten von Sauerstoff und Stickstoff für Wasser verschieden sind, so treten diese Gase in einem anderen Verhältniss in das Wasser ein, als in welchem sie in der Luft enthalten sind.

Nach den Versuchen von Bunsen nimmt das Wasser, gleichgültig, ob seine Temperatur 0° oder 23° C. sei, Sauerstoff und Stickstoff stets in dem relativen Verhältniss von etwa 35% Sauerstoff und 65% Stickstoff auf.

Es ist klar, dass ein abgeschlossenes Quantum reiner atmosphärischer §. 121. Luft, mit einer verhältnissmässig grossen Menge luftfreien Wassers in Berührung, dadurch eine bedeutende Veränderung seiner Zusammen-

setzung erleiden kann, und dass andererseits die im Wasser absorbirte Luft verhältnissmässig mehr Sauerstoff enthält, als die atmosphärische Luft, was für Thiere, die im Wasser leben, gewiss ein wichtiges Moment ihres Lebensprocesses ist.

Andererseits ergibt sich aber auch, dass Absorptionscoëfficienten für Gasgemenge, wie z. B. Luft, nur dann aus dem relativen Verhältniss ihrer Gemengtheile und deren Coëfficienten berechnet werden können, wenn die Masse des Gases gegenüber der Masse der absorbirenden Flüssigkeit so gross ist, dass die durch die Absorption selbst bedingte Aenderung in der Zusammensetzung des Gasrückstandes verschwindend klein ist.

Für diese letzteren Verhältnisse ist z. B. der Absorptionscoëfficient für Luft in Wasser bei 0^0 = 0,02471 und bei 15^0 C. 0,01795.

§. 122. Bunsen hat in der neuesten Zeit*) auf eine höchst sinnreiche Weise gezeigt, wie man aus der Grösse der Absorption, welche gemessene Volumina Flüssigkeit auf ein Gemenge von hinsichtlich ihrer Absorptionscoëfficienten bekannten Gasen ausübt, einen sicheren Schluss auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung dieses Gemenges machen kann. Die Ausführung dieser Methode bildet die sogenannte absorptiometrische Analyse. —

§. 123. In dem Vorstehenden wurde gezeigt, dass flüssige Stoffe, insbesondere Wasser, viele feste, andere flüssige und endlich auch gasförmige Stoffe in sich aufnehmen können, und zwar nach durch Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen, die in vielen Fällen je nach der Temperatur und dem Drucke veränderlich sind. Es wurde auch nachgewiesen, dass in festem Zustande sich ausscheidende feste Stoffe von dem Lösungsmittel, namentlich vom Wasser, ebenfalls bestimmte durch Zahlen ausdrückbare Mengen in sich aufnehmen können, und dass auch diese Quantitäten je nach den Temperaturverhältnissen verschieden sein können, ja dass bei bedeutender Steigerung der Temperatur oft alles aufgenommene Wasser wieder ausgetrieben werden kann.

Auch Gase können von manchen flüssigen und selbst festen Stoffen nicht unbeträchtliche Mengen aufnehmen und dieselben im gas- oder dampfförmigen Zustande bei einer Temperatur aufgelöst erhalten, bei der sie für sich flüssig oder fest sind. —

Eines der gewöhnlichsten Beispiele dieser Art bietet die atmosphärische Luft dar. Sie nimmt z. B. nicht nur je nach der Temperatur und dem Druck verschiedene Mengen von Wasserdampf in sich auf, den sie dann bei geänderter Temperatur und geändertem Druck wieder als

*) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 93. p. 1 und Gasometrische Methoden. Braunschweig 1857.

Regen, Thau, Schnee, Hagel u. s. w. ausscheidet, sie nimmt auch feste Stoffe, namentlich solche, die sich leicht bei höherer Temperatur verflüchtigen lassen, in sich auf, z. B. Jod, Phosphor, und würde gewiss noch viel mehr aufnehmen, wenn nicht häufig ihr Sauerstoff mit manchen derselben, wie z. B. mit Phosphor, zu weniger, oder gar nicht flüchtigen Verbindungen zusammentreten würde. Durch diese Möglichkeit der Oxydation und die dadurch herbeigeführte geringere Löslichkeit in der Luft reinigt sie sich fortwährend wieder von vielen aufgenommenen Stoffen, namentlich vegetabilischen und thierischen Efflnvien.

Auch andere Gase besitzen diese Eigenschaften in höherem oder minderem Grade, und die complicirte Zusammensetzung mancher Leuchtgase, in denen Kohlenwasserstoffe gelöst vorkommen können, deren Siedepunkte z. B. sogar nahe dem des Wassers liegen, findet in dieser Eigenschaft der Gase ihre Erklärung. Solche Stoffe gehen mit dem Gase sogar durch Wasser hindurch und scheiden sich aus ihm selbst bei ziemlich niederen Temperaturgraden nicht aus; z. B. Benzol.

VII. Anwendung der physikalischen Eigenschaften und der Formverhältnisse der Körper zu ihrer Charakteristik und Diagnose.

Neben den charakteristischen Eigenschaften, welche der Aggregatzustand der chemischen Körper und die Möglichkeiten der Umänderung desselben darbieten, werden zur genaueren Definition und Charakteristik derselben auch noch mehrere andere physikalische Eigenschaften benutzt. §. 124.

Man beschreibt die chemischen Stoffe nach ihren optischen Eigenschaften, nach Farbe, nach Glanz, wobei man namentlich den Metallglanz, Glasglanz, Seidenglanz u. s. w. vergleichend hervorhebt, nach ihrer Durchsichtigkeit, Durchscheinenheit, Undurchsichtigkeit, nach ihren dickeren oder dünneren Schichten, nach ihrem Verhältniss zum polarisirten Lichte, nach ihrer Fähigkeit die Lichtstrahlen zu brechen, durch das Licht chemisch verändert zu werden u. s. w.

Feste Körper werden nach ihrer Härte, flüssige nach dem Flüssigkeitsgrade (dickflüssig, dünnflüssig), feste ferner nach der Art ihres Bruches und ihres Gefüges (krystallinisch, amorph, blättrig, körnig, faserig) u. s. w. beschrieben. — Auch Geruch und Geschmack der Körper dienen zu ihrer Charakteristik.

Eines der vorzüglichsten Erkennungsmittel ist endlich auch die Krystallform, die makroskopisch oder mikroskopisch bestimmt und gemessen wird.

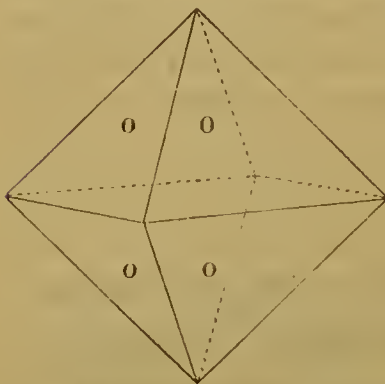
Krystalle, Krystallsysteme.

§. 125. Auf das Detail der Krystallographie kann natürlich hier nicht näher eingegangen werden, indem diese eine eigene ausführliche Wissenschaft für sich bildet.

Krystall wird im Allgemeinen jeder von regelmässigen geometrischen Flächen umgrenzter, mit Kanten (durch den Zusammenstoss zweier Ebenen) und Ecken (durch Zusammenstoss von 3 oder mehr Flächen in einem Punkte) versehener chemischer Körper genannt.

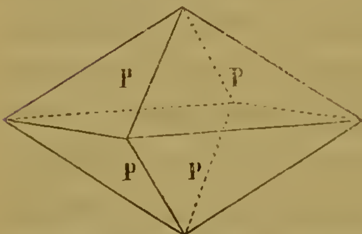
Die verschiedenen Systeme, in denen chemische Körper krystallisiren können, sind basirt auf die Zahl, Richtung und Länge der geraden Linien (Axen genannt), welche man sich durch den Mittelpunkt des Krystalls so gelegt denkt, dass sie auf den gleichnamigen Punkten der anderen Hälfte des Krystalls austreten, in der Art, dass dadurch die vorhandenen Flächen in Bezug auf diese Linien in symmetrische Lage kommen.

Fig. 10.



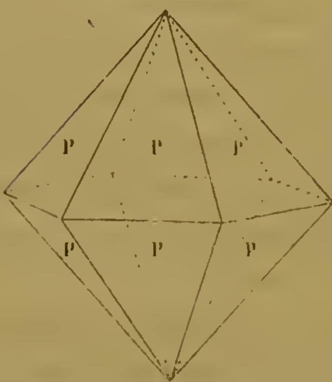
Reguläres Oktaeder.

Fig. 11.



Stumpfe quadrat. Pyramide.

Fig. 12.



Hexagonale Pyramide.

Man unterscheidet Hauptaxen, gewöhnlich die längsten, und Nebenaxen.

I. Reguläres oder tesserales System mit 3 rechtwinkligen gleichen Axen. Grundform das Oktaeder. (Fig. 10.)

II. Quadratisches oder tetragonales System, mit 3 rechtwinkligen Axen, von denen zwei gleichartig, die dritte aber (die Hauptaxe) ungleichartig ist. Grundform die quadratische Pyramide. (Fig. 11.)

III. Hexagonales System, mit 4 Axen, von denen 3 (die Nebenaxen) gleichartig sind, in einer Ebene liegen und unter Winkeln von 60° zu einander geneigt sind, während die vierte (die Hauptaxe) zu den 3 Nebenaxen rechtwinklig steht.

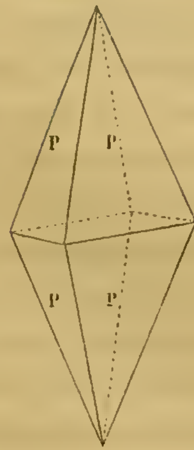
Grundform die hexagonale Pyramide. (Fig. 12.)

IV. Rhombisches System, mit 3 zu einander rechtwinkligen, aber unter sich ungleichartigen Axen.

Diejenige, in deren Richtung die Krystalle im Allgemeinen ausgebildet sind, senkrecht gestellt, wird als Hauptaxe bezeichnet. Von den beiden Nebenaxen heisst die

kürzere Brachydiagonale, die längere Makrodiagonale. — Grundform die rhombische Pyramide. (Fig. 13.)

Fig. 13.

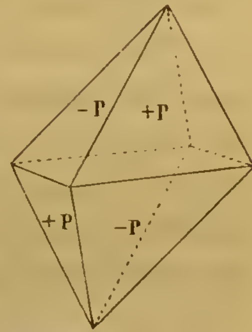


Rhombische Pyramide.

V. Monoklinometrisches oder klinorhombisches System, mit 3 ungleichartigen Axen, von denen zwei schief aufeinander stehen und die dritte mit ihnen einen rechten Winkel bildet. Hauptaxe ist diejenige der beiden schiefwinkelig zu einander stehenden Axen, in deren Richtung die Krystalle vorzugsweise ausgebildet sind. Die andere schiefstehende Axe heisst Klinodiagonale, die rechtwinklig auf den beiden anderen stehende heisst Orthodiagonale.

Grundform ist die monoklinometrische Pyramide. (Fig. 14.)

Fig. 14.



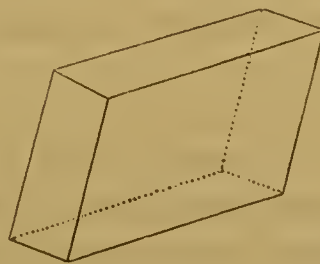
Monoklinometrische Pyramide.

VI. Triklinometrisches oder klinorhomboidisches System, mit 3 ungleichen Axen, die sämmtlich schief aufeinander stehen. Auch hier wird jene, in deren Richtung die Krystalle vorzugsweise ausgebildet sind, als Hauptaxe angenommen und die beiden Nebenaxen als Makro- und Brachydiagonale bezeichnet.

Grundform ist die schiefe rhomboidische Säule. (Fig. 15.)

Kommen bei den einzelnen Krystallformen der vor- §. 126.
stehenden Systeme so viele Flächen vor, als das Symmetriegesetz derselben zulässt, so nennt man die betreffenden Formen holoedrische; kommt nur die Hälfte derselben vor, so heissen die Formen hemiedrische; und stellen sie nur ein Viertel dar, tetartoedrische.

Fig. 15.


Schiefe rhomboid. Säule.

Combinationen nennt man die aus den einfachen Gestalten eines Systems durch Verbindung gleichartiger zu ungleichartigen Flächen entstandenen Formen. Eine Combination besteht daher aus so vielen einfachen Gestalten mit gleichartigen Flächen, als sie verschiedene Arten von Flächen enthält.

Zwillinge entstehen durch regelmässige Verwachsung zweier Krystalle. Diese Verwachsung erstreckt sich entweder nur bis zu der Zusammensetzungsebene (Berührungszwillinge), oder die Zwillinge sind förmlich durcheinander gewachsen (Durchkreuzungszwillinge).

In sehr vielen Fällen sind die Krystalle unvollkommen, d. h. nicht ringsum von Flächen umgeben; oder sie sind verzerrt, d. h. einzelne der gleichartigen Flächen sind mehr ausgebildet, als die andern, so dass oft dadurch die reine Form mehr oder weniger alterirt erscheint; oder die Krystalle bilden Aggregate von verschiedener Form, z. B. treppen-, büschel-, fächerförmig, blumenkohlartig, kuglig, garbenförmig aggregirte Formen.

Pseudomorphosen, d. h. Körper, die entweder durch chemische Zersetzung, oder durch Umhüllung die Form früher bestandener Krystalle anderer Art besitzen, kommen in der Chemie verhältnissmässig seltener vor, als in der Mineralogie. —

Dimorphismus und Polymorphismus.

§. 127. Es findet sich öfter, dass ein und derselbe chemische Körper in verschiedenen Krystallsystemen krystallisiren kann.

Man nennt solche Stoffe, wenn sie in zwei verschiedenen Systemen vorkommen können, dimorphe, z. B. Schwefel krystallisirt aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff in denselben Formen, wie der natürlich vorkommende krystallisirte Schwefel, nämlich in rhombischen Oktaedern. Dagegen geschmolzen und durch Abkühlung krystallisirt in monoklinometrischen Säulen. Arsenige Säure krystallisirt tesseral und rhombisch. Ebenso Antimonoxyd.

Polymorph heissen jene Körper, die in mehr als zwei Systemen krystallisiren können, z. B. das schwefelsaure Nickeloxydul im rhombischen, tetragonalen und monoklinometrischen System.

Diesen Verschiedenheiten scheint theils der früher schon besprochene Allotropismus, theils auch bei Salzen ein verschiedener Gehalt an Krystallwasser zu Grunde zu liegen.

Amorphismus.

§. 128. Es kann endlich der Fall vorkommen, dass Körper, die unter gewissen Umständen krystallisirt, oder aus Mangel an den für die Ausbildung regelmässiger Krystalle nothwendigen Bedingungen krystallinisch vorkommen, durch besondere Verhältnisse verhindert wurden, diesen regelmässigen Anziehungskräften gemäss sich zu consolidiren. Solche Körper, sowie jene, die überhaupt keinen krystallinischen Zustand darbieten, nennt man amorphe Körper. So wird z. B. der geschmolzene Schwefel, wenn man ihn in kaltes Wasser giesst, amorph; Phosphor, in einer sauerstofffreien Gasart längere Zeit bis nahe seinem Siedepunkt erwärmt, wird amorph u. s. w.

Sehr oft besitzen amorphe Körper andere Löslichkeit, andere Färbung, anderes specifisches Gewicht, andere specifische Wärme u. s. w.

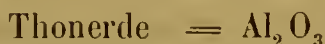
Der amorphe Zustand geht oft von selbst, häufiger noch durch Erhöhung der Temperatur und andere Einwirkungen in den krystallinischen über. Nicht selten ist mit diesem Uebergang Licht- und Wärmeentwickelung verbunden. —

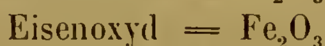
Isomorphismus.

Man hat endlich vielfach die Erfahrung gemacht, dass chemische Verbindungen, welche eine correspondirende Zusammensetzung haben, gleiche, oder sehr ähnliche Krystallform besitzen, dass sich dieselben in Verbindungen gegenseitig ersetzen können, ohne dass die Krystallform dadurch wesentlich geändert wird, und dass, wenn dieselben in Auflösung beisammen sind, sie unter den geeigneten Bedingungen nur als einerlei Krystallindividuen anschiessen. Chemische Verbindungen, die diese Eigenschaften zeigen, nennt man *isomorphe* Substanzen. §. 129.

Diese Eigenthümlichkeiten zeigen sich bei den isomorphen Körpern auch in ihren weiteren Verbindungen mit denselben Stoffen.

Reine Thonerde und reines Eisenoxyd correspondiren in ihrer Zusammensetzung:


Thonerde $= Al_2O_3$


Eisenoxyd $= Fe_2O_3$

Beide Stoffe, wie sie z. B. als Mineralien vorkommen (Rubin und Eisenglanz), besitzen gleiche Krystallform. Beide verbinden sich mit Schwefelsäure und weiter noch mit schwefelsaurem Kali und bilden:


$Al_2O_3, 3\,SO_3 + KaO, SO_3 + 24$ aq.


$Fe_2O_3, 3\,SO_3 + KaO, SO_3 + 24$ aq.

Zwei Verbindungen, die man als gewöhnlichen Alaun und Eisenalaun kennt, und beide besitzen gleiche Krystallform.

Ja es kann in dem Thonerdealaun ein Theil der Thonerde, im Falle die Lösung eisenoxydhaltig war, durch Eisenoxyd, und umgekehrt in dem Eisenalaun ein Theil des Eisenoxyds durch Thonerde ersetzt sein. Die anschiessenden Krystallindividuen zeigen ausser einer geänderten Färbung keine Verschiedenheit. Wie Thonerde und Eisenoxyd, so verhält sich auch Chromoxyd (Cr_2O_3) und noch mehrere andere correspondirend zusammengesetzte Basen.

Ein gewöhnlicher Alaunkrystall in Lösungen dieser Stoffe, die mit gleichen Aequivalenten Schwefelsäure und Kali verbunden sind, gehängt, wächst, wenn dieselben die nöthige Concentration besitzen, darin gerade so fort, als ob er in eine concentrirte Lösung von gewöhnlichem Alaun gehängt wäre.

Andererseits zeigt sich bei diesen Alaunen auch wieder ein Isomorphismus zwischen Kali, Natron und Ammoniak, so dass auch diese sich gegenseitig zu ersetzen im Stande sind.

Nebst den bereits genannten Stoffen zeigen einen solchen Isomorphismus in ihren correspondirenden Verbindungen mit denselben Säuren oder Basen u. s. w.:

1) Bleioxyd, Baryt und Strontian.

2) Magnesia, Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul u. s. w.

3) Palladium, Platin und Iridium.

4) Schwefelsäure, Selensäure, Chromsäure und Mangansäure.

5) Uebermangansäure und Ueberchlorsäure.

6) Phosphorsäure und Arseniksäure.

7) Antimonoxyd und arsenige Säure.

8) Wolframsäure und Molybdänsäure.

9) Jod, Brom, Chlor und theilweise auch Fluor und Cyan in ihren Verbindungen.

Manche Stoffe, wie z. B. Kalk, zeigen den Isomorphismus je nach den Verbindungen bald mit der einen, bald mit der anderen vorstehender Gruppen.

§. 130. Nebst der Formähnlichkeit zeigen sich bei diesen isomorphen Stoffen auch noch manche chemische Aehnlichkeiten oder Uebereinstimmungen.

So gibt z. B. die erste obiger Gruppen mit Schwefelsäure in Wasser und in Säuren fast unlösliche Verbindungen. — Die zweite Gruppe bildet mit Ammoniaksalzen leicht lösliche Doppelsalze, wovon häufig bei analytischen Untersuchungen nützliche Anwendung gemacht wird. — Die dritte Gruppe bildet in der Verbindung mit Chlor- und Chlorammonium in Wasser schwer lösliche sogenannte Salmiake. — Die 4. Gruppe bildet mit den Oxyden der 1. Gruppe in Wasser und Säuren schwer lösliche Verbindungen. — Die 6. Gruppe bildet mit Kalk, Magnesia und Ammoniak, sowie mit Eisenoxyd Verbindungen, die sich chemisch fast ganz gleich verhalten. — Die 8. Gruppe wird durch reducirende Stoffe in blaue Flüssigkeiten (Verbindungen der Säuren mit den Oxyden desselben Metalls) umgewandelt. — Die 9. Gruppe gibt mit Silber Verbindungen, die sich durch ihre Un- oder Schwerlöslichkeit in Wasser und Säuren charakterisiren u. s. w. u. s. w.

§. 131. Wenn sich in dieser Weise bei correspondirend zusammengesetzten Stoffen eine gewisse Gleichheit der Formen und selbst auch theilweise des Verhaltens erkennen lässt, so ist es klar, dass man oft Ursache haben kann, aus der Krystallform einen Rückschluss auf die Zusammensetzung zu machen. Man hat in dieser Hinsicht den Isomorphismus selbst als Controle der atomistischen Zusammensetzung angesehen und bei manchen Stoffen Schlüsse auf die Formeln ihrer Verbindungen und selbst auf ihre Aequivalentzahl gemacht.

Allein es zeigen sich doch auch Ausnahmen, indem der Isomorphis-

mus nicht in allen correspondirenden Verbindungen vorhanden ist. Z. B. KaO, BrO_5 krystallisirt in Formen des Tesseralsystems, KaO, ClO_5 dagegen in solchen des monoklinometrischen Systems u. s. w.

Polymerer Isomorphismus.

Ebensowenig kann aus der gleichen Krystallform immer mit Sicherheit auf correspondirende atomistische Constitution geschlossen werden, indem nicht seltene Fälle vorkommen, wo ein Element gegenüber einem anderen in der doppelten Atommenge in der gleichgeformten Verbindung zugegen ist, also ein vollständiges Correspondiren der Zusammensetzung nicht angenommen werden kann. Z. B. KaO, ClO_7 und KaO, Mn_2O_7 sind gleich in der Form und krystallisiren zusammen. § 132.

Man hat diese letzteren Fälle polymeren Isomorphismus genannt, indem man annahm, dass manche Elemente erst in mehreren Aequivalenten isomorph seien, mit einem Aequivalent anderer. —

Endlich gibt es auch noch Verbindungen, in denen selbst polymerer Isomorphismus nicht angenommen werden kann, Verbindungen, bei denen gar keine Aehnlichkeit der Zusammensetzung vorhanden ist, während dennoch Gleichheit der Krystallform existirt, z. B. §. 133.

salpetersaures Natron (NaO, NO_5)
und kohlensaurer Kalk (CaO, CO_2);

beide krystallisiren in Rhomboedern.

Isodimorphismus.

Bemerkenswerth ist endlich noch, dass auch zwischen manchen dimorphen Stoffen ein correspondirender Isomorphismus vorhanden sein kann. So ist z. B. arsenige Säure AsO_3 dimorph, indem sie einestheils aus Wasser oder Salzsäure in regulären Oktaedern, andererseits z. B. aus einer kalischen Flüssigkeit in rhombischen Prismen krystallisirt; auch das Antimonoxyd (SbO_3) ist dimorph, indem es ebenfalls oktaedrisch und rhombisch krystallisiren kann. Man nennt solche Körper isodimorphe. — §. 134

VIII. Gewichts- und Raumverhältnisse der Körper und deren Benutzung in der Chemie.

Die Bestimmung des Gewichtes, d. h. des Druckes, den ein Körper auf seine Unterlage ausübt, und des Volumen der Körper findet bei chemischen Arbeiten sehr häufig statt. Es wurde bereits in den früheren

Auseinandersetzungen auf diese Verhältnisse vielfach hingewiesen, und man wird sich erinnern, dass die Aequivalentzahlen der chemischen Körper und die Bestimmung der Formeln der Verbindungen hauptsächlich auf die durch die Waage und die Volumenmessung derselben ermittelten Verhältnisse basirt sind.

Man unterscheidet das absolute und das specifische Gewicht.

§. 135. Ersteres wird durch Vergleichung der Schwere eines Körpers mit bestimmten Gewichtseinheiten auf der Waage ermittelt und ist ohne Bezug auf das Volumen. Letzteres ist das Gewicht eines Körpers im Verhältnisse zu seinem Volumen, drückt also die Dichtigkeit des Körpers aus und wird auf das Gewicht eines gleich grossen Volumen eines anderen, als Einheit angenommenen Körpers bezogen. Diese Einheit ist für feste und flüssige Substanzen das Gewicht des destillirten Wassers bei + 4° C., für gasförmige und dampfförmige Substanzen das Gewicht der atmosphärischen Luft.

Es drücken mithin bei festen und flüssigen Stoffen die Zahlen, welche ihre specifischen Gewichte bezeichnen, aus, um wie viel Mal diese Stoffe schwerer, oder leichter sind, als ein gleiches Volumen destillirten Wassers von 4° C.; und die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe, um wie viel diese leichter, oder schwerer sind, als das gleiche Volumen Luft von derselben Temperatur und demselben Druck.

Waage und Gewichte.

§. 136. Zur Bestimmung der absoluten Gewichte dient die Waage, und die Vergleichsgewichte sind im Allgemeinen bei chemischen Arbeiten die nach dem Decimalsystem geordneten französischen Gewichte. Die Gewichtseinheit ist der Gramme, ein der Schwere eines Cubikcentimeter destillirten Wassers von 4° C. gleiches Gewichtstück, gewöhnlich aus Metall gefertigt. —

1 Gramme ist = 10 Decigramme oder 100 Centigramme oder 1000 Milligramme.

100 Gramme sind ein Hectogramm; 1000 Gramme = ein Kilogramm.

Man schreibt z. B. 8,426 Gramme und versteht darunter 8 ganze, $^{4}/_{10}$, $^{2}/_{100}$, $^{6}/_{1000}$ oder 8 Gramme, 4 Decigramme, 2 Centigramme u. s. w.

0,026 ist gleich 26 Milligramme oder 2 Centigramme 6 Milligramme.

Seltener wird bei chemischen Untersuchungen und Angaben das Medicinalgewicht als Vergleichsgewicht genommen. Bei dem übrigens nicht in allen Ländern gleichwerthigen Medicinalgewichte ist:

1 Pfund	= 12 Unzen	= 96 Drachmen	= 288 Scrupel	= 5760 Gran.
	1 Unze	= 8 Drachmen	= 24 „	= 480 „
		1 Drachme	= 3 „	= 60 „
			1 „	= 20 „

Das Nürnberger Med. Pfund ist = 357,77 Grm., oder 16,1 Gran ind = 1 Grm.

Das österreich. Med. Pfund ist = 420 Grm., oder 13,7 Gran desselben sind gleich 1 Grm. —

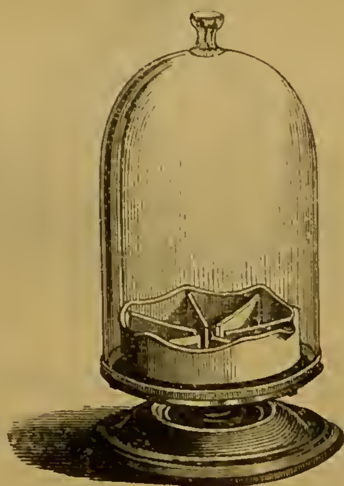
In Baiern ist das Med.-Pfund	=	360,0 Grm.
„ England (Troy)	=	372,99 „
„ Holland	=	374,56 „
„ Preussen	=	350,78 „

Obwohl streng genommen bei den gewöhnlichen Wägungen das absolute Gewicht der Körper nicht genau gefunden wird, weil dieselben nicht im luftleeren Raume, sondern in der Luft gewogen werden, daher jeder zu wiegende Körper und jedes Gewichtstück um so viel leichter ist, als das Luftvolumen wiegt, welches sie verdrängen, so kann doch dieser Fehler in den meisten Fällen als zu gering vernachlässigt werden.

Das Wägen selbst muss aber auf einer genau construirten, feinen und empfindlichen Waage vorgenommen, während desselben jede Luftströmung von der Waage ferngehalten, und daher auch die zu wägenden Stoffe nicht, so lange sie eine höhere Temperatur als die die Waage umgebende Luft besitzen, auf dieselbe gebracht werden.

Hat man z. B. geglüht, oder bei höherer Temperatur getrocknet, so ist es am zweckmässigsten, das betreffende Gefäss mit der Substanz zuvor unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure erkalten zu lassen (Fig. 16.) und dann erst zu wägen.

Fig. 16.



Exsiccator.

Dass möglichste Schonung der Waage, Vermeidung zu grosser Belastung, Berührung derselben oder der Gewichte mit der blossen Hand u. s. w. vermieden werden müssen, versteht sich wohl ebenso von selbst, als dass die zu wägenden Stoffe nie auf die blosse Wagschaale selbst gelegt werden, sondern stets nur in trockenen tarirten Gläsern oder Porzellangefässen auf die Waage gebracht werden dürfen.

Specifisches Gewicht.

Wie schon oben erwähnt wurde, ist das specifische Gewicht der Körper das Gewicht derselben bei gleichem Volumen. Da es jedoch in der Mehrzahl der Fälle für feste Stoffe sehr schwierig sein würde, die für solche Bestimmungen nöthige Gleichheit des Volumen mechanisch herzustellen, so bedient man sich zur Ermittelung des specifischen Gewichtes derselben verschiedener Methoden, welche theils auf das Princip basirt sind, dass ein fester Körper, im Wasser oder einer anderen §. 137.

Flüssigkeit gewogen, genau um so viel weniger wiegt, denn in der Luft, als das Volumen der Flüssigkeit wiegt, welches derselbe hierbei verdrängt, theils darauf, dass das Volumen der verdrängten Flüssigkeit einem bestimmten Gewichte derselben entspricht, und dieses mit dem Gewichte des untersuchten Körpers in demselben Verhältniss steht, wie die Volumina beider Stoffe. Dividirt man daher mit der das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit ausdrückenden Zahl in die Zahl, welche das Gewicht des Körpers in der Luft ergab, so erhält man das specifische Gewicht des Körpers gegenüber der Flüssigkeit, welche hierbei angewendet wurde. War diese Flüssigkeit destillirtes Wasser, so hat man keine weitere Correctur, als etwa die der Temperatur vorzunehmen; war aber die Flüssigkeit eine andere, z. B. Alkohol oder Terpentinöl, so muss natürlich die betreffende Correctur auf destillirtes Wasser stattfinden. Diese geschieht einfach durch Multiplication des für den Körper gefundenen specifischen Gewichtes mit dem specifischen Gewichte der betreffenden Flüssigkeit selbst. —

Die Ausführung dieser Principien kann auf verschiedene Weise geschehen:

Fig. 17.



Pyknometer.

1) Ein Gläschen von der Form Fig. 17, aus möglichst dünnem Glas ist mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel, der in der Mitte durchbohrt ist, genau verschliessbar.

Man bestimmt das Gewicht desselben nebst dem Stöpsel im leeren, trocknen Zustande. Es sei z. B. 12,426 Grm. Man füllt es nun mit destillirtem Wasser ganz voll und setzt den Stöpsel langsam ein, so dass keine Luftblase in demselben bleibt. Der von dem Stöpsel verdrängte Antheil Wasser dringt durch die Capillarröhre des Stöpsels heraus und wird mit trocknem Fliesspapier aufgesaugt. Ebenso wird das ganze Gläschen aussen sorgfältig abgewischt. Die Temperatur des Wassers wurde vorher bestimmt. Nun wird das Gläschen, mit dem Wasser gefüllt, gewogen. Es wiege 28,628 und das Wasser besitze eine Temperatur von 16° C.

28,628
12,426

Es fasst mithin 16,202 Grm. Wasser von 16° C.

Es ist zweckmässig, auch noch einige weitere Bestimmungen mit Wasser von höheren Temperaturgraden vorzunehmen und die sämmtlichen Gewichtsmengen Wasser für verschiedene Temperaturen zu notiren.

Indem man nun den Körper, dessen specifisches Gewicht gefunden werden soll, in kleinen Stückchen entweder auf einem tarirten Uhr-

gläschen für sich, oder auch in dem obengenannten Gläschen wiegt, hierauf das Gläschen mit Wasser füllt, zur Austreibung etwaiger Luftbläschen erwärmt und dann wieder erkalten lässt, und auf das randvolle Gläschen den durchbohrten Glasstöpsel langsam einsetzt und nach Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit und sorgfältigem Abtrocknen abermals wiegt, findet man, wie viel Wasser der feste Körper aus dem Gläschen verdrängt hat.

Gesetzt nun, der feste Körper habe für sich 17,242 Grm. gewogen, und das mit dem festen Körper und Wasser gefüllte Gläschen bei 16° C. 36,285 Grm.

Da nun von 17,242 Grm. des Körpers 9,585 Grm. Wasser verdrängt werden, so ist sonach sein specifisches Gewicht $\frac{17,242}{9,585} = 1,79$, d. h. der feste Körper ist 1,79 mal schwerer, als das gleiche Volum destillirtes Wasser von 16° C. —

Auf ganz einfache Weise lässt sich das specifische Gewicht fester Körper mittelst einer genauen, nicht zu weiten Bürette (vergl. Fig. 24) bestimmen. Man füllt dieselbe bis zu einem beliebigen Punkte mit destillirtem Wasser und wirft dann den in kleine Stückchen zerschlagenen, oder in sonst eine passende Form gebrachten, vorher gewogenen festen Körper von oben herein. Sollten sich Luftblasen an denselben angehängt haben, so sucht man diese durch Bewegen oder Schütteln der Röhre zu entfernen. Man vergleicht nun den Flüssigkeitsstand in der Bürette und dividirt dann einfach mit der gefundenen Differenz in das absolute Gewicht des Körpers.

Z. B. die Bürette enthält Wasser bis zur Marke, welche 20,0 CC. andeutet. Es wurden 16,826 Grm. metallisches Eisen (Stabeisen) hineingebracht. Die Flüssigkeit steigt dadurch auf 22,15 Cub.-C. Die Differenz beträgt 2,15; folglich 2,15 : 16,826 = 7,82, d. h. das specifische Gewicht des Eisens ist 7,82.

10,406 Grm. Glasstückchen vermehren das Volum der Flüssigkeit in der Bürette um 4,2 Cub.-Cent.

$$4,2 : 10,406 = 2,47.$$

Das specifische Gewicht des Glases ist demnach 2,47.

Sollte die betreffende Substanz in grösseren Stücken gegeben sein, so kann man sich nach Mohr hierzu eines Becherglases bedienen, auf welchem oben quer über den Rand ein Brettchen liegt, in welchem ein Messingstift steckt, dessen mit Chlorplatin geschwärzte und mit etwas Fett eingeriebene Spitze als Index des Wasserstandes in dem Becherglase dient. Bringt man den genau gewogenen Körper in das Wasser des Becherglases, saugt dann mittelst einer Pipette einen Theil des Wassers auf, und lässt darauf wieder so viel desselben zufliessen, bis

der Index die Oberfläche der Flüssigkeit gerade wieder berührt, so ist der in der Pipette gebliebene Wasserantheil gleich dem Volumen des festen Körpers. Dividirt man nun, wie oben, mit dieser Zahl in das absolute Gewicht des Stoffes, so hat man das specifische Gewicht.

Eine andere, weniger häufig angewendete Methode, das specifische Gewicht fester Stoffe zu bestimmen, ist die mittelst der hydrostatischen Waage. In diese lässt sich jede gewöhnliche feine Waage umwandeln, wenn eine der an gleichlangen Drähten aufgehängten Waagschaalen durch eine andere kürzer aufgehängte und an ihrer unteren Fläche mit einem Häkchen versehene, mit der entfernten Waagschaale gleiches Gewicht besitzende Schaale ersetzt wird.

Nachdem zuerst das absolute Gewicht des Körpers auf gewöhnliche Weise bestimmt ist, hängt man den auf sein specifisches Gewicht zu prüfenden Körper an einem feinen Platındraht, dessen Gewicht bekannt ist, auf, und taucht ihn mittelst desselben frei schwebend in destillirtes Wasser von gemessener Temperatur. Der Körper wird nun zur Herstellung des Gleichgewichtes der Waage weniger Gewichte bedürfen, als vorher. Sein anscheinender Gewichtsverlust in Wasser entspricht dem von ihm verdrängten Wasservolum, und dividirt man mit dieser Zahl in das absolute Gewicht, so erhält man das specifische Gewicht des Körpers.

Gesetzt z. B., der Körper hätte 14,586 Grm. in der Luft gewogen, und im Wasser, nach Abzug des Platindrahtes, 12,827 Grm., so ist 14,586 — 12,827 = 1,759 das Gewicht des gleichen Volumen Wasser, und $\frac{14,586}{1,759} = 8,729$ das specifische Gewicht des Körpers.

Diese Bestimmung ist natürlich nur anwendbar, wenn der Körper in grösseren Stücken gegeben und in der Flüssigkeit unlöslich ist, und setzt, um genau zu sein, abgesehen von der Entfernung allenfalls anhängender Luftblasen, auch die Berücksichtigung des Gewichtsverlustes des Platindrahtes, soweit er in das Wasser tauchte, voraus.

Für pulverförmige Substanzen, oder solche, welche nur in kleineren Stücken zu erhalten sind, dient ein an der Waage aufgehängtes Platin- oder Glaseimerchen, deren absolutes und specifisches Gewicht bekannt sein und bei der Berechnung des specifischen Gewichtes der betreffenden Stoffe berücksichtigt werden müssen.

Ferner wird bei Stoffen, die leichter sind, als Wasser, ein nach seinem absoluten und specifischen Gewichte bekannter Ballast angehängt, um dieselben zum Untertauchen zu bringen, und dieser dann bei der Berechnung abgezogen.

Weniger genau sind die Bestimmungen mittelst des Nicholson'schen Aräometers. (Fig. 18.)

Die Correction der Temperatur der Flüssigkeit ist selten nöthig, da die Differenzen für das specifische Gewicht zwischen 20°C. und 0° zu unbedeutend ausfallen. Sollte sie aber geschehen, so ist das gefundene specifische Gewicht der Substanz einfach mit der Differenz der specifischen Gewichte, welche Wasser von 0° gegenüber dem Wasser der Beobachtungstemperatur zeigt, zu multipliciren. Wenn z. B. Wasser von 0° C. = 1,0000 dicht ist, so ist Wasser von 4° C. = 1,0001, solches von + 10° = 0,9998, solches von + 15 = 0,9993, von + 20° = 0,9984 u. s. w. dicht.



Fig. 18. Nicholsons Aräometer.

§. 138. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten ist, da sie leicht mit dem Vergleichsobjecte, dem Wasser, in das gleiche Volum gebracht werden können, viel einfacher. Es dient dazu meistens das oben schon beschriebene Gläschen (Fig. 19), in welches die zu bestimmende Flüssigkeit mit denselben Vorsichtsmaassregeln, wie das Wasser, eingefüllt und dann gewogen wird.

Gesetzt, das Gläschen mit Wasser wog 28,628 Grm. bei 16° C., mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt 30,314 Grm., das leere Fläschchen 12,426; so verhält sich 16,202 : 17,888 = 1 : x; x, d. h. das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist demnach = 1,104. —


Fig. 19. Pyknometer.

Oder man misst in ein genau tarirtes Gläschen aus einer genauen Bürette, die nach $^1/_{10}$ Cub.-C. getheilt ist, 10—20 Cub.-C. ab, wiegt dieselben in einem tarirten Gläschen und dividirt hierauf mit der Anzahl der Cub.-C. in die Gewichtsmenge der Flüssigkeit.

Z. B. 10 Cub.-C. Weingeist wogen bei + 12° R. 8,652 Grm.; das specifische Gewicht des Weingeistes ist demnach bei + 12° R. 0,8652.

Dass auch hier bei genauen Bestimmungen die Temperatur und bei dem Pyknometer selbst das Gewicht der aus dem Gläschen verdrängten Luft zu berücksichtigen sind, versteht sich wohl von selbst. —

Eine andere Methode, die auf der Erfahrung beruht, dass ein schwerer, in einer Flüssigkeit untersinkender Körper, in zwei specifisch verschieden schweren Flüssigkeiten schwebend gewogen, verschiedene Verluste seines absoluten Gewichtes ergibt, nämlich in der specifisch schwereren mehr, als in der specifisch leichteren, und dass die beiden Gewichtsverluste die Gewichte gleicher Volumina der beiden Flüssigkeiten anzeigen, besteht darin, dass man ein rundes oder längliches, massives

oder hohles, im letzteren Falle mit Quecksilber gefülltes Glasstück in Wasser von bestimmter Temperatur und in der zu prüfenden Flüssigkeit bei bestimmter Temperatur wiegt und mit dem Gewichtsverluste in Wasser in den Gewichtsverlust, welchen der Stoff in der zu prüfenden Flüssigkeit erleidet, dividirt. Der erhaltene Quotient ist das specifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit, z. B.

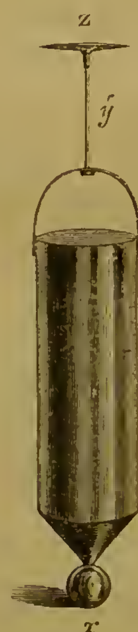
Gewichtsverlust im Wasser 2,826 Grm.,
Gewichtsverlust in der Flüssigkeit 2,024 „

= 0,716 specifisches Gewicht.

Auch hier ist natürlich die je nach den Temperaturen verschiedene Dichtigkeit zu berücksichtigen. —

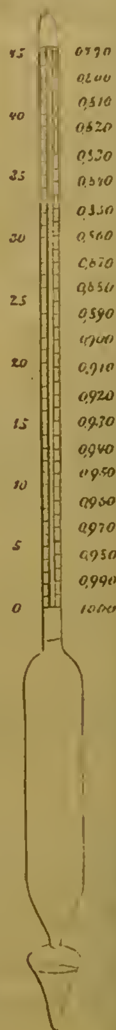
Da endlich ein und derselbe Körper in Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit verschieden tief einsinkt, so hat man auch auf diese Eigenschaft Methoden der specifischen Gewichtsbestimmung gegründet. Man wählt dazu in der Regel spindelförmige, aus Metall oder Glas geformte, innen hohle und am untersten Ende mit Beschwerung versehene Instrumente, „Aräometer“ genannt. Man unterscheidet Gewichts- und Scalenaräometer. Erstere sind aus Metall oder Glas (Fig. 20) und haben in x die zum verticalen Schwimmen nöthige Beschwerung. Bei y ist eine Marke und auf die Schale bei z werden die Gewichte gelegt. Man bestimmt zuerst das absolute Gewicht des Instrumentes. Gesetzt, es sei 25,286 Grm.

Fig. 20.



Gewichtsaräometer.

Fig. 21.



Scalenaräomete[r]

Man hängt es nun in destillirtes Wasser von gemessener Temperatur und legt so viele Gewichte auf, bis es zur Marke y eingesunken ist. Gesetzt, es bedarf 4,826 Grm., so hat man $25{,}286 + 4{,}826 = 30{,}112$ Grm.

Nun hängt man das Instrument in die zu untersuchende Flüssigkeit und beschwert es abermals so stark, bis es zur Marke y eingesunken ist. Gesetzt, man braucht jetzt 7,382 Grm., so ist $25{,}286 + 7{,}382 = 32{,}668$ Grm. Nun ergibt aber $\frac{32{,}668}{25{,}286} = 1{,}291$, d. h. das specifische Gewicht der Flüssigkeit.

Die Scalenaräometer (Fig. 21) haben eine genau calibrirte und mit einer Gradeintheilung versehene, im Innern der spindelförmigen Verlängerung eingeschobene Scala. Sie beruhen auf dem Princip, dass ein Aräometer von unveränderlichem absoluten Gewicht in Flüssigkeiten von

verschiedenem specifischen Gewicht verschieden tief einsinkt.

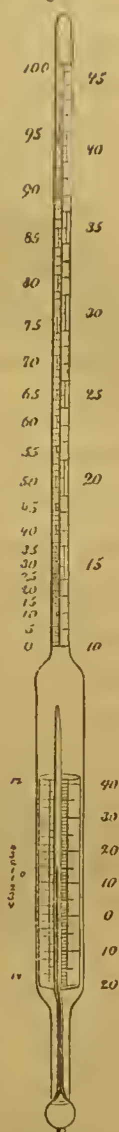


Fig. 22.

Alkoholometer.

Die Scala selbst gibt dann entweder sogleich das specifische Gewicht in Zahlen an, oder auch für manche reine Lösungen fester oder flüssiger Stoffe in Wasser den procentischen Gehalt, oft auch beides zugleich, indem die Scala doppelt ist.

Man hat Universalaräometer und Specialaräometer. Gewöhnlich hat man, um die Spindel nicht zu lang zu machen, eigene Aräometer für Flüssigkeiten, die leichter, und besondere für solche, die schwerer sind, als Wasser. —

Endlich hat man noch Alkoholometer, d. h. Aräometer für Weingeist, gewöhnlich mit einer Procentenscala und verschiedenen empirischen Scalen nach Beck, Cartier, Tralles u. s. w., an denen selbst noch ein Thermometer eingeschmolzen ist (Fig. 22), und auf denen die, je nach den Temperaturdifferenzen, nöthigen Correctionen angebracht sind. Man hat Saccharometer, Säurewaagen, Salzspindeln u. s. w. Ja man hat sogar Galactometer, Urometer, Mostwaagen u. s. w. construirt.

Doch muss in allen diesen Fällen nie ausser Acht gelassen werden, dass nur bei Auflösung eines Körpers in Wasser die Angaben eines solchen Instrumentes einigermaassen genau sein können, dass dagegen bei Anwesenheit mehrerer gelöster Stoffe wohl im Allgemeinen das specifische Gewicht der Flüssigkeit, nie aber genau der Procentgehalt eines der Bestandtheile ermittelt werden kann.

Für alle diese Instrumente ist natürlich die Genauigkeit der Angabe derselben wesentlich abhängig von der gleichen cylindrischen Form der Scalenröhre, von der gehörigen Länge derselben, damit die Eintheilungen nicht zu klein werden, und von der Beachtung der Temperaturverhältnisse. Dass endlich die zu prüfende Flüssigkeit in ein der Aräometerlänge entsprechendes, nicht zu enges Gefäss gegossen werden muss, versteht sich wohl von selbst. —

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen und Dämpfen geschieht im Allgemeinen dadurch, dass ein Ballon von Glas, der mit einer Messingfassung und genau schliessendem Glashahn versehen, und dessen Capacität durch Füllung mit Wasser und Ausgiessen desselben in Messgefässe genau ermittelt ist, nach genauem und vollständigem Austrocknen mit trockner Luft gefüllt gewogen wird. Die Luft wird nun möglichst ausgepumpt und der geringe darin zurückgebliebene Rest mittelst eines Manometers bestimmt. Die Differenz der §. 139.

Wägung nach dem Auspumpen, corrigirt nach der Angabe des Manometers, gibt das Gewicht der Luft, welches der Ballon zu fassen im Stande ist.

Man findet nach dieser Methode, dass z. B. 1 Cub.-Cent. Luft 0,00129 Grm. wiegt bei 0° und 760^{mm} Barometerdruck.

Da nun die übrigen Gase in ihrer relativen Dichtigkeit mit der Luft verglichen werden, indem die trockne wasserfreie atmosphärische Luft als Einheit angenommen wird, so findet man das specifische Gewicht derselben, wenn dieselben in dem luftleer gemachten Ballon von bekanntem Inhalt trocken über Quecksilber aufgefangen und nach Sperrung des Hahnes bei genau notirtem Thermometer- und Barometerstande gewogen werden. Zweckmässig ist es hierbei, um den Ballon vollständig von aller atmosphärischen Luft befreit blos mit dem Gase gefüllt zu erhalten, denselben nach einmaliger Füllung nochmals mit der Luftpumpe zu exantliren und abermals zu füllen. Tritt kein weiteres Gas mehr in den Ballon ein, was man an dem als Sperrflüssigkeit angewendeten Quecksilber sieht, so wird der abgeschlossene Ballon gewogen. —

Gesetzt, der Ballon fasse 10000 C.-C. und wiege mit trockener atmosphärischer Luft gefüllt bei 15° C. und 754^{mm} Barometerstand 182 Grm.; luftleer aber 170 Grm.

10000 C.-C. Luft von 15° C. sind $= \left(\frac{273}{273 + 15}\right) . 10000 = 9479$ C.-C. von 0° C.; und 9479 C.-C. Luft bei 754^{mm} Barometerstand sind $= \left(\frac{754}{760}\right) . 9479 = 9404$ C.-C. bei 760^{mm} Barometerstand.

9404 Cub.-C. Luft wögen also 12 Grm.

Gesetzt nun, mit dem zu bestimmenden Gase gefüllt sei das Gewicht bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 12,286 Grm., so wäre $\frac{12,286}{10,000}$ $= 1,2286$ das specifische Gewicht des betreffenden Gases.

Aus dem angeführten Beispiele ist zugleich ersichtlich, wie die Reductionen der Wärme und des Luftdruckes auf Normaltemperatur und Normaldruck vorzunehmen sind. —

Nach demselben Princip wird auch das specifische Gewicht der Dämpfe bestimmt. Die Art der Ausführung dieser Operation wird in der organischen Chemie, wo dieselbe häufig als Controle der Formel und Aequivalentzahl Anwendung findet, genauer beschrieben werden.

Die Raumbestimmungen.

§. 140. Wie das Gewicht, so kommt auch das Maass in der Chemie sehr häufig zur Anwendung. Auch bei diesen Bestimmungen wendet man

jetzt meistens die Maasseinheit des neueren französischen Systems, nämlich das Meter an.

Dieses als Längeneinheit beträgt den 40millionsten Theil des Erdumfangs und ist die Grundlage des Längen-, Flächen- und Körper-Maasses.

In den beiden letzteren Beziehungen heisst es Quadratmeter und Cubikmeter und ist in allen drei Richtungen nach dem Decimalsystem abgetheilt,

1,456 Meter = 1 Meter, 4 Decimeter, 5 Centimeter, 6 Millimeter.

3,228 Q.-Meter = 3 Q.-Meter, 2 Q.-Decimeter u. s. w.

12,820 C.-Meter = 12 C.-Meter, 8 C.-Decimeter, 2 C.-Centimeter, 0 C.-Millimeter.

Längenmaasse.

1	Meter ist	=	3,3333	Fuss	Badisch, Nassauisch. Schweiz.
1	,, ,,	=	3,4263	,,	Bairisch.
1	,, ,,	=	3,2808	,,	Englisch.
1	,, ,,	=	3,1634	,,	Oesterreichisch.
1	,, ,,	=	3,0784	,,	Pariser Maass.
1	,, ,,	=	3,1861	,,	Preussisch.
1	,, ,,	=	3,5311	,,	Sächsisch.
1	,, ,,	=	3,4905	,,	Würtembergisch.

Flächenmaasse.

1	Quadratmeter ist	=	11,1111	Quadratfuss	in Baden, Nassau u. s. w.
1	,, ,,	=	11,7396	,,	in Baiern.
1	,, ,,	=	10,7643	,,	in England u. Russland.
1	,, ,,	=	10,0073	,,	in Oesterreich.
1	,, ,,	=	9,4768	,,	Pariser □ Fuss.
1	,, ,,	=	10,1518	,,	in Preussen u. Dänemark.
1	,, ,,	=	12,4693	,,	in Sachsen.
1	,, ,,	=	12,1837	,,	in Würtemberg.

Körpermaasse.

1	Cubikmeter	=	37,0370	Cub.-Fuss	Badisch u. s. w.
1	,,	=	40,2235	,,	Bairisch.
1	,,	=	35,3165	,,	Englisch u. s. w.
1	,,	=	31,6578	,,	Oesterreichisch.
1	,,	=	29,1738	,,	Pariser.
1	,,	=	32,3458	,,	Preussisch.
1	,,	=	44,0317	,,	Sächsisch.
1	,,	=	42,5275	,,	Würtembergisch.

Da auch der Pariser und englische Fuss manchmal noch bei Maassbestimmungen angeführt werden, so sei noch kurz erwähnt, dass für beide, wie auch für die übrigen Maasse, die Unterabtheilungen nach dem Duodecimalsysteme in Zolle und Linien stattfinden:

1 Pariser Fuss = 0,3248 Meter ist = 12 Zoll und 1 Zoll = 12 Linien; 1 Pariser Zoll = 27,070 Millimeter.

1 Pariser Linie = 2,2558 Millimeter.

1 Englischer Fuss = 0,3048 Meter; 1 Engl. Zoll = 25,40 Millim.

1 Engl. Linie = 2,117 Millimeter. —

Endlich ist noch bei den Körpermaassen:

1	Cub.-Zoll	Bairisch	=	14,3864	Cubikcentimeter.
1	„	Englisch	=	16,3853	„
1	„	Oesterr.	=	18,2815	„
1	„	Preussisch	=	17,8922	„
1	„	Paris. neu	=	19,8373	„
1	„	„ alt	=	21,4316	„

Bei den Flüssigkeitsmaassen ist

1	Liter	=	1000 Cubikcentimeter.
1	„	=	0,2201 Engl. Gallone.
1	„	=	0,9354 Bair. Maass.
1	„	=	0,6666 Bad. od. Schweiz. Maass.
1	„	=	0,7066 Oesterr. Maass.
1	„	=	0,8733 Preuss. Quart.
1	„	=	1,0677 Sächs. od. Dresdener Kanne.
1	„	=	0,5443 Würtemb. Helleichmaass.

Die durch die gewöhnlichen Temperaturveränderungen bedingten Unterschiede der Maasse sind namentlich bei Glasgeräthen so unbedeutend, dass sie in der Regel nicht beachtet werden.

Dagegen kann bei den Ablesungen der Theilung der Maassstäbe, wenn dieselben von der zu messenden Linie des Objectes durch eine dickere Glaswandung getrennt sind, der sogenannte Fehler der Parallaxe entstehen, wenn das beobachtende Auge zu nahe den Objecten und nicht in genau horizontaler Richtung mit denselben ist. Da dieser Fehler sich durch die Entfernung des Auges, wegen Aenderung der Parallaxe, vermindert, so benutzt man bei genauen Ablesungen ein an einem hölzernen Statif angebrachtes Fernrohr oder auch Spiegelmaassstäbe, die hinter dem Objecte angebracht werden.

Um endlich noch kleinere Abtheilungen des Millimeters, als bequem gesehen oder ausgeführt werden können, bestimmen zu können, wird häufig auch noch der Nonius zu Hülfe genommen.

Längen- und Flächenmaassbestimmungen kommen in der Chemie verhältnissmässig selten, dagegen um so häufiger die Körpermaass-

bestimmungen vor. Insbesondere sind es Gase und Flüssigkeiten, die sehr häufig dem Volumen nach gemessen werden, da diese Ermittelung ihrer Menge in der Regel viel schneller ausführbar ist, als die Gewichtsbestimmung.

Dass übrigens auch das körperliche Volumen fester Substanzen leicht gefunden werden kann, wenn deren specifisches und absolutes Gewicht bekannt sind, ist leicht ersichtlich.

Man braucht zu diesem Behufe nur das absolute Gewicht des betreffenden Stoffes mit der Zahl, welche das Volumen des destillirten Wassers bei der gegebenen Temperatur ausdrückt, zu multipliciren und mit dem specifischen Gewichte des Stoffes zu dividiren. Der erhaltene Quotient ist dann gleich dem körperlichen Volumen des Stoffes.

Z. B. ein Stück Blei von 32,826 Grm. bei + 15° C. gewogen, und dessen specifisches Gewicht = 11,325 gefunden:

$$32{,}826 \times \frac{1{,}00082}{11{,}325} \left(\begin{array}{c}\text{Volum des destill. Wassers bei} + 15^0\\ \text{wenn Wasser von} + 4^0 = 1 \text{ ist.}\end{array}\right) = 2{,}874 \text{ Cub-C.}$$

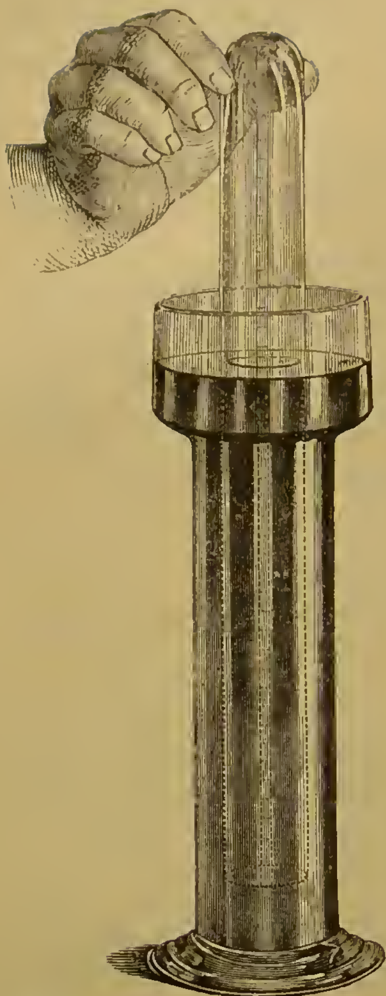
ist der körperliche Inhalt des Bleistückes. —

Flüssigkeiten und Gase werden, wie schon gesagt, meistens gemessen, und zwar in graduirten Glocken, Röhren, Büretten oder Pipetten. Die Theilung derselben gewöhnlich nach ganzen, halben, bisweilen auch $^1/_{10}$ Cub.-Centimetern ist auf das Glas geätzt oder mit dem Diamant geritzt. Die Ausmessung dieser Röhren u. s. w. und ihre Theilung geschieht durch Einfüllen gewogener oder gemessener Quecksilber- oder Wassermengen, die beide natürlich luftblasenfrei darin gemessen werden müssen. — Da 1 Cub.-Cent. Wasser von 4° C. = 1 Gramm ist, und 1 Cub.-Cent. Quecksilber von + 4° = 13,595 Grm. wiegt, so kann natürlich die Graduirung solcher Glasapparate sehr genau durch allmähliges Einwiegen der Wasser- oder Quecksilbermassen vorgenommen und das jedesmalige Volumen markirt werden. — §. 141.

Beim Messen von Gasen in solchen Instrumenten, werden dieselben gewöhnlich über Quecksilber aufgefangen, und man hat zu beachten, dass die Sperrflüssigkeit, also das Quecksilber, innen und aussen in gleicher Höhe stehen, oder die nöthige Correctur stattfinden muss. Nachdem der jeweilige Barometerstand genau notirt, und die Temperatur des Quecksilbers gemessen ist, liest man die Anzahl der Cub.-Centimeter oder deren Bruchtheile in der Weise ab, dass von der oberen Kuppe des Quecksilbers aus das Volumen gerechnet wird. (Fig. 23.)

Da von 0° bis 100° C. die Ausdehnung jedes Gases um einen Temperaturgrad 0,003665 = $\frac{1}{273}$ seines Volumens bei 0° beträgt, so kann jeder Temperaturgrad eines gemessenen Volum Gas leicht auf 0° reducirt werden. §. 142.

Fig. 23.



Kropfcylinder mit Gasmessröhre.

Gesetzt, wir hätten 250 C.-C. Gas von 20° C. gemessen, so sind diese = $250 \times \frac{273}{293}$ (nämlich 273 + 20) = 232 Cub.-Cent. bei 0° C.

Würde der Barometerstand 750^{mm} betragen haben, so wären 232 Cub.-Cent. von 0° bei 750^{mm} = 228 Cub.-Cent. bei 760^{mm}, denn $232 \times \frac{750}{760} = 228$. —

Wäre beim Ablesen des Gasvolum die Quecksilbersäule im Innern der Messröhre um 80^{mm} höher gestanden, als aussen, so müssten auch diese 80^{mm} bei der Correctur des Druckes berücksichtigt werden. Das Gleiche gilt auch für die Spannkraft des Wasserdampfes, wenn das Gas mit Feuchtigkeit gesättigt war.

Die Spannkraft des Wasserdampfes bei 20° C. beträgt 17,391, bei 15° C. 12,699, bei 12° C. 10,457 u. s. w.

Diese Zahlen müssen demnach ebenso wie die Differenzzahlen der äusseren und inneren Quecksilberhöhe von den 750^{mm} Barometerstand bei obigem Beispiel noch in Abzug kommen, um das richtige Gasvolum zu erhalten. Mithin würden z. B.

250 Cub.-Cent. von 20° C., unter den erwähnten Voraussetzungen gemessen, $250 \times \frac{662{,}6}{760} = 217$ Cub.-Cent. und diese bei 0° = $217 \times \frac{273}{293} = 202$ Cub.-Cent. sein.

Sollte die Temperaturdifferenz während der Dauer eines solchen Versuches sehr bedeutend geworden sein, so muss auch eine Correctur wegen der Dichtigkeitsänderung der drückenden Quecksilbersäulen stattfinden.*)

---

*) Genauere Belehrung über Auffangung, Sammlung und Messung von Gasen, sowie über Gasometrische Analyse findet man in Bunsens „Gasometrischen Methoden" Braunschweig 1857.

Titriranalyse.

Ausgedehnter noch, als die Volumbestimmungen bei Gasen sind in §. 143.
der neuesten Zeit die von Flüssigkeiten geworden, indem man nach dem Vorgange von Gay-Lussac die quantitative Bestimmung sehr vieler chemischen Stoffe durch die sogenannte Titrirmethode (Titre, Gehalt) ausführt. Bei dieser Methode werden Flüssigkeiten von bekanntem Gehalt an Reagens aus graduirten Glasröhren (Büretten und Pipetten) den quantitativ zu bestimmenden gelösten Stoffen so lange vorsichtig hinzugefügt, als durch das Reagens noch Fällung, Färbung u. s. w., überhaupt jene Erscheinung eintritt, die die Anwesenheit von noch unverbundenem oder unverändertem chemischen Stoff mit dem Reagens darthut.

Nachdem der Moment eingetreten ist, wo das Reagens der titrirten Lösung nichts mehr anzeigt, wird die Menge der verbrauchten Flüssigkeit abgelesen und daraus unmittelbar, oder durch einfache Berechnung die Quantität des chemischen Stoffes gefunden.

Es sei z. B. eine Kochsalzlösung als Titrirflüssigkeit gegeben, von welcher 100 Cub.-Cent. im Stande sind, 0,500 Grm. Silber aus seinen Lösungen als Chlorsilber zu fällen. Für eine silberhaltige Flüssigkeit seien aber 30 Cub.-Cent. dieser Kochsalzlösung verbraucht worden, bis zum Eintritt des Momentes, wo weitere Trübung in der Flüssigkeit nicht mehr stattfand, so hat man $100 : 0,500 = 30 : x$, also $x = 0,150$, d. h. in der geprüften Flüssigkeit sind 0,150 Grm. Silber in Lösung gewesen.

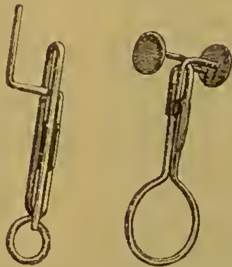
Man hat solche Titrirbestimmungen in der neueren Zeit für eine grosse Anzahl sowohl anorganischer, als organischer Stoffe in Anwendung gezogen, und es werden die hauptsächlichsten derselben später bei den einzelnen chemischen Substanzen genauer angegeben werden.

Es ist nicht zu verkennen, dass durch Anwendung der Titrirmethoden die Ausführung grösserer Reihen von Bestimmungen einzelner Stoffe wesentlich erleichtert und verkürzt worden ist. Die zeitraubenden und umständlichen Operationen des Filtrirens, Auswaschens, Trocknens und Wiegens fallen dabei hinweg, und Bestimmungen, zu denen früher 3—4 Tage nöthig waren, können jetzt bisweilen in 3—4 Minuten stattfinden. — Allein andererseits hängt auch die Richtigkeit des Resultates ab von der Richtigkeit und dem unveränderten Zustande der Titrirflüssigkeit, von der Genauigkeit der Anwendung derselben und von der richtigen Ablesung. Ein Zuviel oder Zuwenig der zugesetzten Titrirflüssigkeit kann, insbesondere bei kleinen Mengen von gelöster zu bestimmender Substanz bei Uebertragung der Resultate auf eine grössere

Menge (z. B. von 25 Cub.-Cent. Harn auf 1500 Cub.-Cent.) bedeutende Fehler hervorbringen. —

Die jetzt am meisten gebrauchten Titrirröhren sind die Mohr'schen Büretten mit Quetschhahn von Metall (Fig. 24 und 25.), Glas (Fig. 26.) oder Horn, von denen man oft mehrere zusammen in einem sogenannten Büretten-Etagère (Fig. 27.) vereinigt.

Fig. 24. Fig. 25.



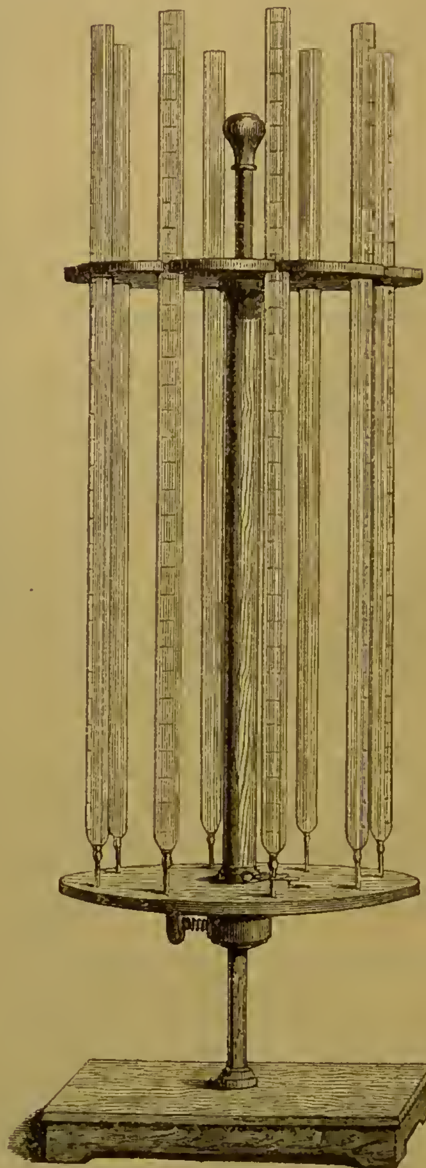
Metall-Quetschhähne.

Fig. 26.



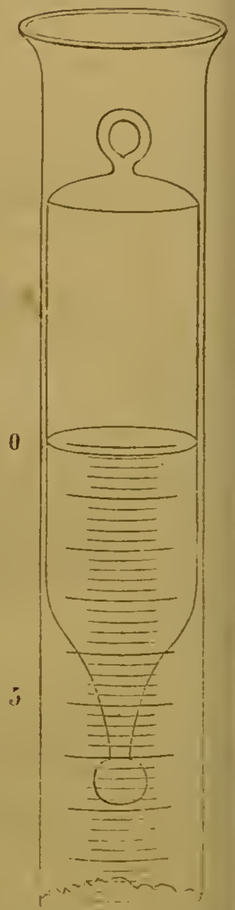
Glas-Quetschhahn.

Fig. 27.



Büretten-Etagère.

Fig. 28.



Erdmann's Büretten-Schwimmer.

Eine sehr zweckmässige Vorrichtung zum Ablesen des Flüssigkeits-standes in der Bürette bietet der in neuester Zeit von Erdmann con-struirte Büretten-Schwimmer (Fig. 28.), bei welchem der Kreis

rich des Schwimmers mit den
heilstrichen der Bürette zusam-
ienfällt und das Ablesen sichert.
er Fehler der Parallaxe wird
idurch vollständig vermieden.

Die Pipetten (Fig. 29.) die-
en meistens dazu, kleinere Flüs-
gkeitsmengen, 1 — 5 C.-C., aus
össeren Mengen herauszuneh-
ien, indem man dieselben bis
ır Marke eintaucht und hierauf
en oberen offenen Theil der-
lben mit dem Finger schliesst.
urch theilweises Oeffnen des
ingerschlusses lässt sich der
üssige Inhalt Tropfen für Tro-
fen entleeren. —

Die Bereitung der Normal-
üssigkeiten für Titrirbestimmun-
en geschieht am besten in der
rt, dass 1 Atomgewicht, oder
uch $^1/_{10}$ Atomgewicht der re-
girenden Substanz, in Grammen
usgedrückt, in 1 Liter Flüssig-
eit gelöst wird. Man bedient sich
azu der Mischcylinder (Fig. 30.),
der der Litre-Flaschen und nennt
olche Flüssigkeiten Normallö-
ungen.

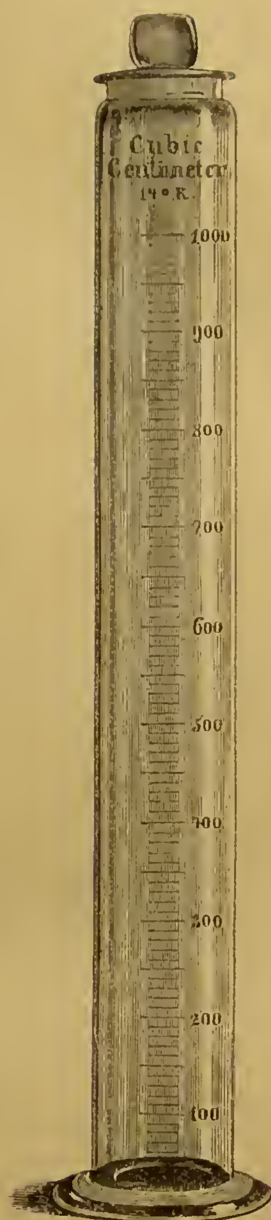
(Genauere Anleitung für die
itrirmethode ist in Mohr's Lehr-
uch der chemisch-analytischen
'itrirmethode zu finden.)

Fig. 29.



Pipette.

Fig. 30



Mischcylinder.

II.

SPECIELLE CHEMIE

DER

GRUNDSTOFFE UND IHRER VERBINDUNGEN.

Nichtmetallische Elemente.

Sauerstoff O = 8 oder 100.

Oxygenium (von ὀξύς sauer und γεννάω ich erzeuge) früher Lebens- §. 144.
uft, Feuerluft, dephlogistisirte Luft genannt, wurde von Priestley aus dem othen Quecksilberoxyd und von Scheele aus dem Braunstein fast gleich- eitig im Jahre 1774 dargestellt, von Lavoisier 1775 zuerst als der bei ler Verbrennung wirksame Bestandtheil der Luft nachgewiesen.

Der Sauerstoff findet sich in allen drei Naturreichen in grosser §. 145.
Menge und sehr oft den überwiegenden Bestandtheil ausmachend. Man ann annehmen, dass er von der bekannten Erdrinde wenigstens $^1/_5$ les Gewichts betrage. Bei den Pflanzen und Thieren ist seine Menge iahezu drei Viertel des Gewichtes, da der vorwiegende Bestandtheil in eiden Wasser ist, und das Wasser 88,9% Sauerstoff enthält. Endlich st über ein Fünftheil des Gewichtes der atmosphärischen Luft Sauerstoff.

Die Darstellung des Sauerstoffs in isolirtem Zustande kann auf §. 146.
olgende Weise geschehen:

1) Man glüht reinen Braunstein in einer eisernen Retorte. Der Braunstein MnO_2, auch Manganhyperoxyd genannt, wird dabei zu Man- anoxyduloxyd = Mn_3O_4.



$$3\,MnO_2 = Mn_3O_6 \text{ gibt } Mn_3O_4 \text{ und } O_2.$$

100 Gewichtstheile MnO_2 geben 12 Gewichtstheile O.

2) Man erhitzt Braunstein mit mässig concentrirter Schwefelsäure n einer Glasretorte.



$$MnO_2 + SO_3, HO = MnO, SO_3 + O + HO.$$

100 Gewichtstheile geben 18 Gewichtstheile O. Doch ist der so dargestellte Sauerstoff wegen des Gehaltes des Braunsteins an kohlen- sauren Erden meist mit etwas Kohlensäure gemischt.

3) Man glüht Quecksilberoxyd in einer kleinen Glasretorte. — HgO zerfällt dabei in Hg, welches sich an den kälteren Stellen als metallisches Quecksilber verdichtet, und O, welcher gasförmig entweicht.

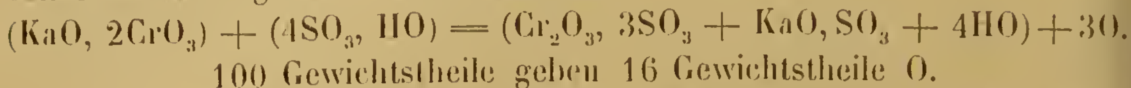
100 Gewichtstheile HgO geben 7,4 Gewichtstheile O.

4) Man erhitzt chlorsaures Kali in einer Glasretorte zum Schmelzen, bis die Masse anfängt dickflüssig zu werden.

KaO, ClO_5 wird zu KaCl, und 6 O werden frei. —

100 Gewichtstheile KaO, ClO_5 geben 39 Gewichtstheile O.

5) Man erhitzt 3 Theile doppeltchromsaures Kali mit 4 Theilen concentrirter englischer Schwefelsäure.



$(KaO, 2CrO_3) + (4SO_3, HO) = (Cr_2O_3, 3SO_3 + KaO, SO_3 + 4HO) + 3O.$

100 Gewichtstheile geben 16 Gewichtstheile O.

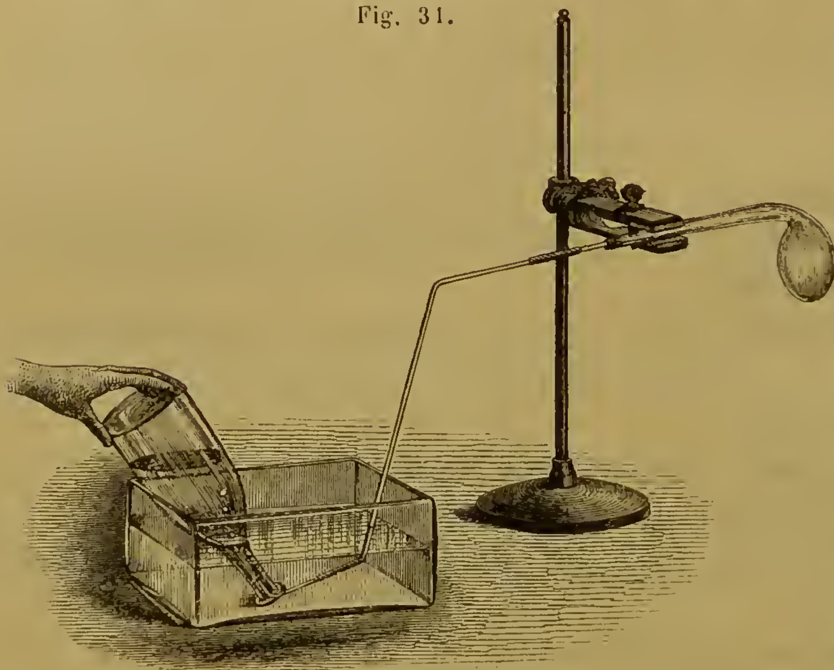
6) Durch Schmelzen von Salpeter (KaO, NO_5) entsteht $KaO, NO_3 + 2O$. In der Regel aber mischt sich hier dem Sauerstoff durch weitere Zersetzung des KaO, NO_3 auch Stickstoff (N) bei.

7) Man kann auch durch starkes Weissglühen von Baryumhyperoxyd (BaO_2), welches dabei in BaO und O zerfällt, Sauerstoff darstellen.

8) Endlich lässt sich auch Sauerstoff, obschon langsam und weniger rein, erhalten, wenn man Pflanzenblätter unter einer Glasglocke in kohlensäurehaltigem Wasser dem Sonnenlichte aussetzt (Saussure). Die Pflanzen nehmen Kohlensäure im Lichte auf und scheiden Sauerstoff dafür aus. —

Unter den angegebenen Methoden ist die sub 4, aus chlorsaurem Kali, wegen ihrer Ergiebigkeit, wegen der Leichtigkeit der Manipulation, und in der Regel auch wegen der Reinheit des Gases vorzuziehen.

Fig. 31.



Sauerstoffentwicklung.

In dem Apparate (Fig 31.) wird das chlorsaure Kali, gemischt mit etwas pulverisirtem Kupferoxyd, langsam zum Schmelzen erhitzt, wenn die Gasentwickelung lebhaft in der schmelzenden Masse erfolgt ist, die Gasentwickelungsröhre unter Wasser gebracht, und das sich entwickelnde Gas in mit Wasser gefüllten Flaschen aufgefangen.

Man hüte sich, die Entwickelungsröhre vor dem Beginn der Gasentwickelung in Wasser tauchen zu lassen, und ziehe dieselbe nach vollendeter Auffangung alsbald wieder heraus, weil sonst das Wasser in die Retorte steigt und eine gefährliche Explosion eintreten kann.

§. 147. Der Sauerstoff ist ein permanentes, farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, von 1,1056 specifischem Gewicht. 1000 Cub.-C. desselben wiegen bei 0° C. und 0,760$^{m/m}$ Barometerstand 1,4298 Grm. 1000 Cub.-C. Wasser nehmen bei 0°: 41 Cub.-C. desselben auf; bei 10° C.: 32 Cub.-C. bei 20° C.: 28 Cub.-C. (Man sagt also 0,041 ist der Absorptionscoëfficient

…ent bei 0° für Wasser; 0,0325 ist er bei + 10° und 0,0283 ist er …i + 20° C.) In Alkohol löst sich mehr desselben; z. B. von 0° bis …0° ist der Absorptionscoëfficient constant 0,28.

Der Sauerstoff ist nicht brennbar, unterhält aber den Verbren…ungsprocess der meisten Elemente auf ausgezeichnete Weise (Kohle, …hwefel, Eisen, Phosphor u. s. w.), indem bei seiner Vereinigung mit …n übrigen Elementen so viel Wärme entwickelt wird, dass die Ver…ennung sehr intensiv vor sich gehen kann. —

Verbindet sich ein anderes Element mit Sauerstoff, so nennt man …n Vorgang eine Oxydation, und wenn unter Licht- und Wärmeent…ickelung, so nennt man es eine Verbrennung. Es verbrennen zwar …isammengesetzte Körper, z. B. Holz, Fette u. s. w.; aber sehr oft geht …ich dieser Verbrennung eine Zerlegung voraus, in Folge deren die …lühenden Bestandtheile der anfänglich entstandenen einfacheren …ohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt werden und …ch nun erst vollständig mit dem Sauerstoff verbinden. Es wurde be…its früher, vergl. S. 57 und 58, gezeigt, welche Quantitäten Wärme …rschiedene Stoffe bei ihrer Verbrennung mit Sauerstoff liefern, und … 61 die Entwickelung von Licht bei diesen Vorgängen näher erklärt. …s ist daher hier nur noch hinzuzufügen, dass die Quantitäten von Wärme, …ie entwickelt werden, bei gleichen Verbrennungsproducten stets die…lben sind, gleichgültig, ob der Körper in reinem Sauerstoffgase, oder … atmosphärischer Luft, ob binnen einer Minute, oder binnen eines …hres verbrenne. Natürlich werden bei der langsamen Verbrennung …ch die erzeugten Wärmequantitäten durch Leitung entfernen, daher …em Gefühl und Thermometer nicht messbar werden. §. 148.

Diese letztere Verbrennung kommt insbesondere bei organischen …toffen häufig vor und wird auch mit dem Namen Verwesung, Ere…akansie bezeichnet.

Ozon.

Während der Sauerstoff der Luft, oder der nach einer der obigen §. 149.
…ethoden dargestellte, sich im Allgemeinen als eine mit geringeren che…ischen Verwandtschaftskräften begabte Gasart, als z. B. Chlor erweist, …nd die physiologischen Wirkungen desselben keine sehr hervorragenden …nd, kann derselbe unter manchen Einflüssen zu einem viel energischer …irkenden chemischen Stoff werden. Es erfolgt diese Aenderung der …hemischen und physiologischen Eigenschaften aber in der Regel nur …n einer verhältnissmässig geringen Menge desselben im freien Zustande, …eshalb auch die Wirkungsbreite desselben eine verhältnissmässig geringe …leibt. Diese Veränderungen des freien oder Luftsauerstoffs werden her…orgebracht:

a) durch den elektrischen Funken, b) durch galvanische Einwirkung, c) durch Insolation, d) durch chemische Körper.

Lässt man durch Luft oder reines Sauerstoffgas den elektrischen Funken wiederholt schlagen, so nimmt dieselbe, oder das vorher geruchlose Sauerstoffgas, einen eigenthümlichen Geruch an, einen Geruch, den man in der Nähe stark elektrisch geladener Conductoren, oder nach heftigen Blitzschlägen verspürt. Solche Luft oder solches Sauerstoffgas wirkt dann gleich dem Chlor zersetzend auf manche Verbindungen sowohl anorganischer, als organischer Stoffe (Jodkalium, Schwefelblei, Guajaktinctur u. s. w.) ein, was vorher nicht geschah.

In gleicher Weise verhält sich der auf galvanischem Wege am positiven Pol entwickelte Sauerstoff, oder Luft, die mit Phosphor, mit Terpentinöl, mit Aetherdampf und Platin u. s. w. einige Zeit bei nicht zu niederer Temperatur in Berührung gewesen ist; endlich auch der Sauerstoff, welchen poröses metallisches Platin absorbirt enthält, und der Sauerstoff, welchen manche anorganische und organische Stoffe in locker gebundenem Zustand enthalten und leicht an andere damit in Contact kommende Substanzen abgeben. Endlich wirkt auch der Luftsauerstoff, oder der künstlich dargestellte, unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, kräftiger oxydirend auf viele anorganische und organische Stoffe, als im Dunkeln, wie dieses das Abbleichen vieler Farbstoffe durch die Einwirkung des Lichtes ergibt. (Bleichprocess der Leinwand, des Wachses u. s. w.)

Schönbein, der über diese Verhältnisse eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt hat, nennt diesen so erregten, kräftiger wirkenden Sauerstoff wegen seines eigenthümlichen Geruches Ozon und hat mit mehreren anderen Forschern, wie de la Rive, Marignac u. A. gezeigt, dass diese Aenderung der chemischen Eigenschaften nicht, wie von Manchen behauptet wurde, durch die Bildung eines Wasserstoffhyperoxydes, sondern nur durch einen allotropischen Zustand des gewöhnlichen Sauerstoffs erklärbar sei, und dass durch starke Temperaturerhöhung bis 250° C. (z. B. indem dieser ozonisirte Sauerstoff durch rothglühende Glasröhren geleitet wird) ohne Abscheidung von Wasser der erregte Zustand des Gases oder der Luft wieder verschwinde. —

Weiter hat derselbe gezeigt, dass manche Flüssigkeiten, z. B. Terpentinöl, welches in Berührung mit Luft längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, dass eine Mischung aus Aether und Wasser, die mit Aetherdampf und glühendem Platin in Berührung sich befand, dass Wasserstoffhyperoxyd, salpetrige Säure und mehrere andere chemische Verbindungen des Sauerstoffs als sogenannte Ozonträger, d. h. als Substanzen anzusehen seien, die chemisch erregten Sauerstoff in sehr locker gebundenem Zustand enthalten, daher denselben an andere Stoffe bei der Berührung abzugeben im Stande sind und dass gewisse Stoffe, wie

B. Blutkörperchenlösung, Eisenoxydulsalze u. s. w. die Fähigkeit be-
:en, dem übertragbaren Sauerstoff die gleiche Wirkung zu verleihen,
lche das Ozon besitzt.

Ueberhaupt scheint es, dass der Sauerstoff im *Status nascens*, d. h.
'Momente, wo er aus anderen Verbindungen, z. B. dem Manganhyper-
·d, der Chromsäure u. s. w. unter geeigneten Verhältnissen frei wird,
·r im Momente seiner Verbindung mit manchen leichtoxydirbaren
ffen sich in einem von dem gewöhnlichen Gaszustande verschiedenen,
·misch erregten Zustande befinde und daher ebenso kräftig oxydirend
zuwirken vermöge, wie wir dieses bei dem Chlor bei Anwesenheit
ı Wasser zu beobachten vielfache Gelegenheit haben. Andererseits
ıeint sich aber auch der Zustand der Erregung, in welchem der in
·mische Verbindungen eintretende Sauerstoff geräth, auf denselben
ıe gelegene, noch nicht in Verbindung eingetretene Atome zu über-
gen in der Art, dass dieselben selbst im unverbundenen Zustande als
egter Sauerstoff (Ozon) wirksam werden können.

Oxyde und deren verschiedenes Verhalten.

Die Verbindungen anderer Elemente mit Sauerstoff heissen im All- §. 150.
neinen Oxyde, und man unterscheidet, wie bereits früher, S. 21,
agt wurde, saure Oxyde oder Säuren, basische Oxyde oder Basen
d indifferente Oxyde. —

Die sauren Oxyde oder Säuren sind grossentheils in Wasser löslich
d besitzen dann die Fähigkeit, manche Pflanzenfarbstoffe zu verändern,
B. blaue Lacmustinctur roth zu färben. Sie bilden mit den basischen
yden die Salze. —

Je nachdem eine Säure 1, 2 oder 3 Aequivalente einer Basis zur §. 151.
ttigung bedarf, wird dieselbe eine ein-, zwei- oder dreibasische
ure genannt. —

Neutrale oder normale Salze nennt man jene Verbindungen
Säure und Basis, in welchen die Säure die zu ihrer Sättigung nöthige
nge Basis geradezu besitzt. Dieses ist aber bei den einbasischen
uren dann der Fall, wenn sie ein Aequivalent Basis aufgenommen
en; bei den mehrbasischen, wenn sie so viele Aequivalente Basis
halten, als der Säure zukommen, oder wenn der Sauerstoffgehalt der
se zu dem Sauerstoffgehalt der Säure im normalen Verhältniss steht.

Die Schwefelsäure ist z. B. eine einbasische Säure, und das Sauer-
ffverhältniss von Säure und Basis in den normalen Salzen = 3 : 1.
mnach ist z. B. KaO, SO_3 ein normales Salz; ebenso $Fe_2O_3, 3SO_3$, da
h auch hier der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1
hält. Die gewöhnliche Phosphorsäure ist dagegen eine dreibasische
ure, indem 1 Aequivalent PO_5 zur vollständigen Sättigung 3 Aequiva-

lente Basis, z. B. CaO, bedarf. Demnach ist $3\,CaO, PO_5$ eigentlich ein normales Salz der Phosphorsäure. (Der gewöhnliche Sprachgebrauch weicht aber hier ab und nennt diese Verbindung basisch phosphorsauren Kalk, weil man früher alle jene Salze, in denen auf 1 Aequivalent Säure mehr als ein 1 Aequivalent Basis enthalten ist, basische Salze nannte.) Das Sauerstoffverhältniss der Phosphorsäure zu dem der Basen in den normalen Salzen ist aber = 5 : 3; daher ist auch Fe_2O_3, PO_5 und nicht $3\,Fe_2O_3, PO_5$ das neutrale oder normale phosphorsaure Eisenoxyd, wie $Fe_2O_3, 3\,SO_3$ das normale schwefelsaure Eisenoxyd ist. —

Saure Salze nennt man daher jene, in welchen mehr Säure zugegen ist, und basische Salze die, in welchen mehr Basis vorhanden ist, als dem Normalitätsverhältnisse und den Verhältnissen der Sauerstoffmengen in Basen und Säuren entspricht.

$KaO, 2\,SO_3HO$ ist demnach ein saures Salz und heisst saures schwefelsaures Kali oder doppelt schwefelsaures Kali. Es enthält auf 1 Aequivalent Sauerstoff in der Basis 6 Aequivalente (d. h. das Doppelte des normalen Verhältnisses) Sauerstoff in der Säure. Da in der Regel die sauren Salze sogenanntes basisches Wasser enthalten, so kann man sie auch als Doppelsalze aus neutralem Salz und Säurehydrat betrachten, z. B. $KaO, SO_3 + HO, SO_3$, wo das HO die Stelle einer zweiten Basis vertritt. Im Uebrigen sind Doppelsalze Verbindungen zweier Aequivalente Säure mit den entsprechenden Quantitäten zweier verschiedener Basen. HgO, NO_5 ist ein neutrales, dagegen $3\,HgO, 2\,NO_5$ ein basisches Salz.

§. 152. Da ein und dasselbe Element mit Sauerstoff mehrere basische Oxyde bilden kann, so hat man die mit geringerem Sauerstoffgehalt Oxydule und die mit grösserem Oxyde genannt. Man spricht daher von einem Eisenoxydulsalz (FeO als Basis) und von einem Eisenoxydsalz (Fe_2O_3 als Basis). Oxydule und Oxyde können sich auch unter sich verbinden und man nennt dann dieselben Oxyduloxyde, z. B. Manganoxyduloxyd = $Mn_3O_4 = MnO + Mn_2O_3$.

§. 153. Dass endlich die indifferenten Oxyde, je nach dem sie mehr Sauerstoff haben, als zur Basis nöthig ist, Hyperoxyde und Hyperoxydule, oder weniger Sauerstoff enthalten, als zur Constituirung des basischen Charakters erfordert wird, Suboxydule und Suboxyde heissen, ist bereits bei der Nomenclatur im Allgemeinen erwähnt worden. Es ist hier nur noch zu bemerken, dass auch in diesen Fällen die gewöhnliche Nomenclatur Abweichungen zeigt. So gibt es z. B. von mehreren nichtmetallischen Elementen indifferente Sauerstoffverbindungen, die dieselbe Benennungsweise wie die basischen Oxyde haben. —

Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd (NO und NO_2) sind solche Verbindungen. Kohlenoxydgas, Phosphoroxyd, Jodoxyd gehören ebenfalls in diese Kategorie. —

Analytische Erkennung und Bestimmung des Sauerstoffs.

In analytischer Beziehung kann der Sauerstoff entweder im iso- §. 154.
ten Zustande, oder gemengt mit anderen Gasen, oder chemisch ge-
nden Gegenstand der Untersuchung werden.

Im isolirten Zustande kommt er in der Natur nicht vor und wird
ner nur als Entwickelungsproduct chemischer Processe nachzuweisen
n. — In solchen Fällen ist er leicht an seiner den Verbrennungs-
cess kohlenhaltiger Körper lebhaft steigernden Eigenschaft zu erkennen.
ı in das Gas getauchter, blos glimmender Holzspahn entzündet sich
bald mit Flamme.

Diese ausser dem Sauerstoffgase höchstens nur noch dem Stickoxydul-
se zukommende Eigenschaft kann aber durch die Mischung mit anderen
sen, z. B. Stickstoff, Kohlensäure u. s. w., wesentlich vermindert werden.

In Gasgemengen, die unverbundenen Sauerstoff enthalten, kann
rselbe, wie z. B. in der atmosphärischen Luft, in den Exspirations-
en u. s. f., qualitativ erkannt werden an seiner Fähigkeit, manche
dere Oxyde unter Farbenveränderung, oder manche ungefärbte or-
nische Stoffe in gefärbte umzuwandeln.

Daher Anwendung von farblosem Kupferoxydulammoniak, von Man-
noxydulhydrat, von Stickstoffoxydgas, von Pyrogallussäure mit Kali-
drat, von Indigweiss u. s. w.

Ersteres wird dadurch mehr oder minder dunkellasurblau, weisses
nganoxydulhydrat wird braun, das farblose Stickstoffoxydgas färbt sich
b bis braun, die alkalische Lösung der Pyrogallussäure wird dunkel-
un, Indigweiss wird zu Indigblau.

Die qualitative Nachweisung des Sauerstoffs in gasförmigen, flüssigen
er festen Verbindungen kommt fast nie vor, da die Reactionen der-
ben in der Regel schon *a priori* erkennen lassen, ob man es mit
yden zu thun habe, oder nicht. In zweifelhaften Fällen kann das
ihen mit Kohle und die stattfindende Bildung von Kohlensäure, oder
s Glühen derselben in trockenem Wasserstoffgase und die Bildung
ı Wasser darüber Aufschluss geben. —

Letzteres Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung
s Sauerstoffgehaltes fester Stoffe angewendet werden. Je 100 Gewichts-
ile so erhaltenen Wassers zeigen 88,9 Gewichtstheile Sauerstoff an.

Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft oder
Gasgemengen, die freien Sauerstoff enthalten, wird in der Regel nach
genden Principien vorgenommen.

1) Die nach den schon früher bei den Artikeln Volumbestimmung der
se angegebenen Regeln, S. 103, gemessene Luft oder das Gasgemenge, aus
m man, im Falle dasselbe Kohlensäure enthält, diese Gasart zuvor durch

ein festes mit einem Tropfen Wasser befeuchtetes Kalistückchen (vergl. später Bestimmungen der Kohlensäure) entfernt hat, wird je nach der etwaigen Menge des vorhandenen Sauerstoffs mit dem 2- bis 5fachen Volumen von reinem über Aetzkali geleiteten Wasserstoffgase in einer mit eingeschmolzenen Platindrähten (Fig. 32) versehenen Eudiometer-röhre gemischt und durch den elektrischen Funken die Detonation bewirkt. Die Eudiometerröhre mit ihrem Gasinhalte ist durch Quecksilber abgesperrt. Von dem in Folge der Detonation und Wasserbildung verschwindenden Gasvolumen ist ein Drittheil Sauerstoff.

Fig. 32.



Eudiometer-Röhre.

Dass natürlich bei dieser, wie bei allen ähnlichen Gasmessungen, die schon früher (S. 104) angegebenen Reductionen des Thermometer- und Barometerstandes stattfinden müssen, versteht sich von selbst.

2) Man bringt an einem eisernen Draht eine frisch geschmolzene Kugel von reinem Phosphor in das Gasgemenge und notirt, wenn keine Abnahme des Gasvolumen mehr bemerkbar ist, die absorbirte Quantität, nachdem man zuvor das Gas zur Absorption der Dämpfe der phosphorigen Säure mit einer Kalihydratkugel in Berührung gelassen hat.

3). Man bringt in das sauerstoffhaltige Gasgemenge eine oder zwei mit einer syrupdicken Auflösung von pyrogallussaurem Kali, mit überschüssigem Kali getränkte Kugeln von Papiermachée. Das verschwindende Gasvolumen (natürlich nach vorher entfernter Kohlensäure) ist Sauerstoff. —

Wasserstoff H = 1 oder 12,5.

§. 155. Der Wasserstoff, Hydrogenium, brennbare oder inflammable Luft, ist bereits seit dem Anfange des 17. Jahrhunderts bekannt, wurde aber erst gegen das Jahr 1777 von Cavendish genauer untersucht und beschrieben.

Der Wasserstoff kommt in der Natur nur höchst selten im unverbundenen Zustand gemengt mit anderen Gasen vor. So z. B. in den Exhalationen mancher, namentlich Schlamm auswerfender Vulkane; ferner in den Gasen des Darmkanals von Thieren und Menschen. Gebunden findet er sich meistens an Sauerstoff als Wasser, an Kohlenstoff in verschiedenen sogenannten Kohlenwasserstoffen, an Stickstoff als Ammoniak, an Schwefel als Schwefelwasserstoff u. s. w., ferner in fast allen organischen Combinationen, binären, ternären und quaternären des Pflanzen- und Thierreichs.

Dargestellt wird derselbe meistens durch Zersetzung des Wassers: §. 156.

1) Man leitet Wasserdämpfe über in einem Flintenlaufe oder Porcellanrohre befindliche, glühende Eisenstückchen. Es entsteht Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff:



$$3\,Fe + 4\,HO = Fe_3O_4 + 4\,H.$$

2) Da manche Metalle, wie z. B. Natrium, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzen, so kann durch Zusammenbringen derselben mit Wasser Wasserstoff erhalten werden.

$Na + HO = NaO + H.$ — Das entstandene NaO löst sich als NaO, HO im Wasser auf.

3) Wie die Glühhitze, so vermögen auch verdünnte Säuren, namentlich Schwefelsäure oder Salzsäure, die chemische Thätigkeit mancher Metalle bei gewöhnlicher Temperatur so zu erhöhen, dass dieselben das Wasser zersetzen.



$$Fe \text{ oder } Zk + SO_3 + HO = FeO \text{ oder } ZkO, SO_3 + H.$$

4) Am negativen Pol einer nicht zu schwachen galvanischen Batterie entwickelt sich beim Einleiten der Drähte in Wasser reines Wasserstoffgas.

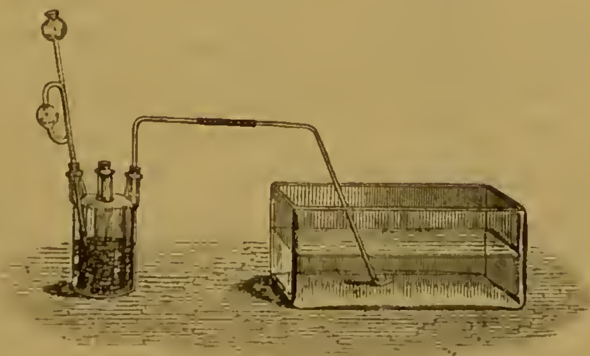
5) Durch Kochen von Zink oder Aluminium mit einer nicht zu verdünnten Kali- oder Natronlösung kann ebenfalls reiner Wasserstoff erhalten werden.



$$Zk + KaO, HO = ZkO, KaO + H.$$

Unter diesen Darstellungsmethoden ist die sub 3 angegebene die einfachste und ergiebigste. Da aber das gewöhnliche Eisen stets Kohlenstoffeisen ist, und auch das käufliche Zink in der Regel fremdartige Bestandtheile, wie Arsenik, Schwefel u. s. w. enthält, meist auch mit einer dünnen Schichte von kohlensaurem Zinkoxyd bedeckt ist, so ist das so dargestellte Gas in der Regel nicht ganz rein. Um das aus Eisen gewonnene von dem es begleitenden, riechenden Kohlenwasserstoff zu befreien, leitet man es durch Weingeist. Das aus Zink dargestellte wird über Aetzkalistücke geleitet und dadurch von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, durch salpetersaure Silberoxydlösung von Arsenwasserstoff befreit.

Fig. 33.



Apparat zur Darstellung von Wasserstoff.

Die Darstellung kann in dem nebenstehenden Apparate (Fig. 33) stattfinden, und ist zu bemerken, dass man, bevor das Gas aufgefangen wird, zuerst die Entwickelung eine Zeit lang stattfinden lassen

muss, indem es sonst mit mehr oder weniger atmosphärischer Luft gemengt ist. —

§. 157. Der reine Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses, permanentes Gas von 0,06820 specifischem Gewicht. Er ist mithin 14 ½mal leichter, als atmosphärische Luft. 1000 Cub.-C. wiegen 0,0898 Grm. (Füllen von Luftballons.) Sein Lichtbrechungsvermögen ist 6 ½mal grösser, als das der Luft. Er vermag den Athmungsprocess nicht zu unterhalten, kann aber mit Luft oder Sauerstoff gemengt ohne Nachtheil eingeathmet werden. Er brennt mit wenig leuchtender Flamme und entwickelt bei seiner Verbrennung in Luft oder Sauerstoff 34462 Wärmeeinheiten. Das Verbrennungsproduct ist Wasser.

(Chemische Harmonika, Philosophenlicht, Luftballon, Seifenblasen mit H.)

Sein Absorptionscoëfficient für Wasser ist 0,01930 und für Alkohol 0,06925 bei 0°C., ferner 0,01930 für Wasser und 0,06668 für Alkohol bei 20°C.

Der Wasserstoff ist im *Status nascens*, oder wenn er über glühende Metalloxyde geleitet wird, ein kräftiges Desoxydationsmittel und zeichnet sich auch durch seine bedeutende Verwandtschaft zu erregtem Chlor aus, mit welchem er Salzsäure bildet.

(Reduction von Metalloxyden und manchen organischen Sauerstoff- und Chlorverbindungen, z. B. blauem Indigo, welcher dadurch zu farblosem Indigweiss wird u. s. w.)

Wie der Wasserstoff im *Status nascens*, so soll auch nach Osann der elektrolytisch dargestellte und von dem als elektronegatives Polende aufgesaugten Platin oder der Kohle absorbirte Wasserstoff stärker reducirende Eigenschaften besitzen, z. B. Silber aus der Lösung des Höllensteins reduciren u. s. w.

§. 158. Wasserstoff und Sauerstoff lassen sich in jedem Verhältniss als Gase mischen. Bei der entweder durch einen flammenden Körper, oder durch den elektrischen Funken, oder durch metallisches, feinzertheiltes Platin stattfindenden chemischen Verbindung vereinigen sich aber stets nur 2 Vol. Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff und bilden Wasser. Der Ueberschuss des einen oder anderen Gases bleibt hierbei unverbunden. Ist die Mischung beider Gase genau oder nahezu dem angegebenen Verhältnisse entsprechend, so heisst sie Knallgas und explodirt durch einen flammenden Körper mit furchtbarer Gewalt (Seifenblasen damit gefüllt), indem die Verbindungswärme so bedeutend ist, dass das gebildete Wasser alsbald in Wassergas umgewandelt wird, wobei es ein bedeutend grösseres Volumen einnimmt, als die beiden unverbundenen Gase besassen.

Auch mit atmosphärischer Luft gemischt bildet sich durch deren Sauerstoff noch eine, obwohl viel schwächer wirkende Knallluft.

Lässt man eine Mischung aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff, die der Sicherheit halber sich erst kurz vor dem Ausströmen mischen, verbrennen (Knallgasgebläse), oder lässt man in brennendes Wasserstoffgas Sauerstoff einströmen, so ist die entstehende Hitze so gross, dass dadurch Platindraht, Thonerde, Kieselsäure, kurz die schwerst schmelzbaren Stoffe in kleinen Quantitäten zum Schmelzen gebracht werden können. Kalk, den man in diese Flamme bringt, wird intensiv weissglühend, und verbreitet dabei ein so helles Licht, dass das Auge es kaum ertragen kann. (Hydro-Oxygen-Gas-Mikroskope, Drummond'sches Licht.)

Durch metallisches Platin erfolgt die Vereinigung beider Gase zu Wasser langsamer, doch kann auch hierbei das Platin, wenn es in sehr porösem Zustand sich befindet, ins Glühen gerathen, und dann das Wasserstoffgas zum Brennen kommen. (Döbereiner's Platinfeuerzeug.) Es beruht diese Fähigkeit des Platin auf der Eigenschaft desselben, Gase in sich zu condensiren.

Auch bei der Vereinigung beider Gase durch den elektrischen Funken findet eine bedeutende Ausdehnung, daher Detonation des gebildeten Wassers statt. (Elektrische Pistole und Kanone.)

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Wasser: HO. Procentische Zusammensetzung:

88,99	O
11,01	H
100,0.	

§. 159. Das Wasser findet sich in der Natur theils im freien, theils im gebundenen Zustande. Es macht den Hauptbestandtheil der lebenden Pflanzen und Thiere aus, in welchen letzteren es z. B. $^3/_4$ des Körpergewichtes beträgt.

Reines Wasser kann man erhalten durch Verbrennen von reinem Wasserstoff in Sauerstoff. Den dazu geeigneten Apparat stellt Fig. 34 vor. Um grössere Mengen reinen Wassers zu gewinnen, wird das gewöhnliche Brunnenwasser von seinen salinischen und gasförmigen Bestandtheilen durch Destillation befreit. (Destillirtes Wasser.)

Fig. 34.



Wasserbildungsapparat.

§. 160. Das Wasser gefriert gewöhnlich unter 0° C., doch kann es bei sehr ruhigem Stehen mehrere Grade unter 0° erkalten, ohne zu gefrieren. Die

geringste Erschütterung reicht aber dann hin, dasselbe zum Erstarren zu bringen. Es dehnt sich dabei sehr bedeutend aus, weshalb es die stärksten Gefässe, ja Bäume und Felsen zersprengen kann. Das entstandene Eis ist 10mal leichter als Wasser, schwimmt daher auf demselben. Das Wasser hat bei 3,9 bis 4° C. seine grösste Dichtigkeit, und solches Wasser sinkt daher in dem kälteren und wärmeren zu Boden.

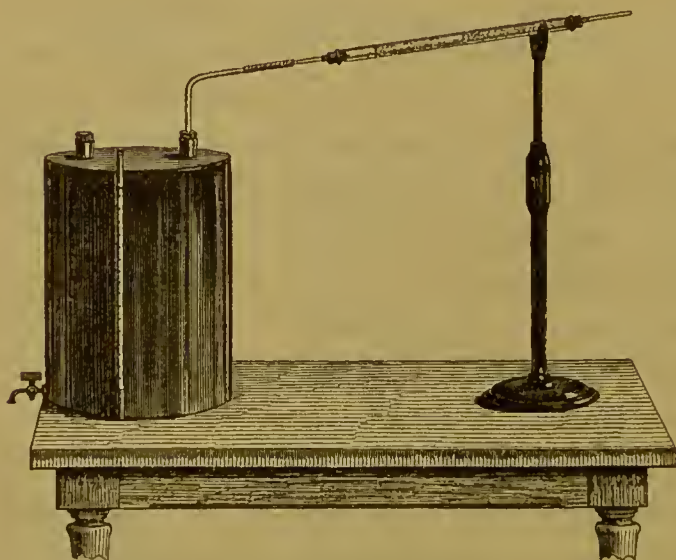
Die Ausdehnung des Wassers von 0° bis 100° beträgt 0,0429 seines Volumens.

Bei einem Luftdrucke von 760^{mm} siedet reines Wasser bei 100° C. Je geringer der Luftdruck wird, desto eher siedet es, und umgekehrt. Unter der Luftpumpe kann es z. B. schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Kochen kommen. Der Wasserdampf nimmt ein 1700mal grösseres Volumen ein, als das flüssige Wasser.

Das Verdunsten oder Verdampfen des Wassers findet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar um so reichlicher statt, je grössere Oberfläche es besitzt, je trockner die Luft ist, je schneller durch Luftzug die über dem Wasser befindliche Luftschichte wechselt, und je wärmer die Luft ist. Die Luft ist jedoch in allen diesen Fällen nicht die Ursache der Verdunstung, da das Wasser im luftleeren Raume noch schneller verdunstet, als im lufterfüllten. —

Das in die Luft übergehende Wassergas wird durch niedere Temperatur in Form von Thau, Nebel, Regen, Schnee, Hagel wieder condensirt und kehrt in diesen Formen zur Erde zurück.

Fig 35.



Aspirator mit Chlorcalcium-Röhre.

Der Wassergehalt der Luft wird durch die sogenannten Hygrometer, genauer aber dadurch bestimmt, dass ein gemessenes Luftvolumen durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre mittelst eines Aspirators geleitet wird. (Fig. 35.)

Das Wasser ist das allgemeinste Auflösungsmittel für gasförmige, flüssige und feste Substanzen. (Vgl. §. 100 u. §. 114.)

Quell- und Brunnenwasser. Prüfung desselben.

§. 161. Da die atmosphärischen Wasserniederschläge nicht allein gas- und dampfförmige Stoffe der Luft absorbiren (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlen

säure, Ammoniak, Salpetersäure, Jod, organische flüchtige Stoffe des Regenwassers), sondern auch zur Erde gelangt den Humus-Boden und verschiedene Gesteinschichten durchsickern, bis sie endlich, auf einer wasserdichten, meist thonigen Unterlage an weiterem Senken gehindert, an offenen Stellen als Quellen oder Sickerwässer zu Tage treten, so ist es natürlich, dass jedes derartige Wasser je nach den Schichten, die es durchlief, mehr oder minder mit anorganischen und organischen, löslichen Bestandtheilen geschwängert ist.

Die gewöhnlichen Quell- und Brunnenwässer enthalten daher Salze des Kali, Natron und oft auch des Ammoniak, ferner des Kalks, der Magnesia, des Eisens, und als Säuren und Salzbilder Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Salpetersäure und Kieselsäure; von den organischen Stoffen Humus-Substanzen (sogenannte Quellsäuren); ferner bisweilen Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.

Von der Anwesenheit freier Kohlensäure ist hauptsächlich der angenehme, erfrischende Geschmack des Wassers bedingt.

Ist ein solches Wasser reich an Kalk- und Magnesiaverbindungen, so nennt man es ein hartes Wasser. Es gibt dann mit Seifenspiritus oder oxalsaurem Ammoniak starke Trübungen von Kalk, und nachdem der entstandene oxalsaure Kalk abfiltrirt ist, durch phosphorsaures Natron und Ammoniak in der Regel auch noch Fällung von Magnesia. Enthält ein Brunnenwasser viel organische Stoffe, was man an der beim Abdampfen und Glühen des Rückstandes eintretenden Schwärzung erkennt, so kann man in der Regel auf die stattfindende Zusickerung nahe gelegener Senkgruben schliessen. Dann besitzt ein solches Wasser meistens auch Ammoniakverbindungen, salpetersaure und phosphorsaure Salze. Wie diese letzteren erkannt werden, wird unter den betreffenden Artikeln gezeigt werden.

Mineralwässer.

Unter den sogenannten Mineralwässern unterscheidet man hauptsächlich: §. 162.

Jod- und bromhaltige Quellen;

Schwefelwässer: sie enthalten freies Schwefelwasserstoffgas; bisweilen auch lösliche Schwefelmetalle und deren Zersetzungsproducte;

Stahlwässer: der charakteristische Bestandtheil derselben ist doppeltkohlensaures Eisenoxydul.

Alkalische Quellen: mit kohlensaurem Natron. —

Besitzen diese letzteren nebenbei noch viel freie Kohlensäure, so heissen sie alkalische Säuerlinge, während solche, die neben viel freier Kohlensäure nur Spuren von kohlensaurem Natron oder Kalk enthalten, reine Säuerlinge heissen.

Bitterwasser sind reich an schwefelsaurer Magnesia;
Glaubersalzquellen enthalten viel schwefelsaures Natron, und
Salzquellen enthalten reichlich Chlornatrium.

Manchmal kommen Mischungen dieser einzelnen Bestandtheile in einem und demselben Wasser vor, und man spricht dann von kochsalzhaltigem Bitterwasser u. dgl.

Warme Quellen heissen Thermen und können viel oder wenig Mineralstoffe gelöst enthalten.

Das Wasser kann endlich, wie bereits früher gezeigt wurde (§. 109—113), als Hydratwasser, Halhydratwasser und Krystallwasser in bestimmten Aequivalentenmengen Bestandtheil chemischer Verbindungen sein.

§. 163. Wasserstoffhyperoxyd: HO_2. Procentische Zusammensetzung: $\frac{94{,}12\ O \quad 5{,}88\ H}{100{,}00}$. Von Thenard 1818 entdeckt.

Diese einer ausgedehnten Anwendung wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht fähige, nur künstlich darstellbare Verbindung erhält man durch Zersetzung von Baryumhyperoxyd mit Wasser und Schwefelsäure bei sehr niederer Temperatur.



$$BaO_2 + SO_3 + HO = BaO, SO_3 + HO_2$$

Sie soll sich auch bei der Elektrolyse des Wassers in geringer Menge bilden.

Das in reinem Zustande auf eine etwas umständliche Weise darstellbare Product ist eine farblose, fast ölartige Flüssigkeit von 1,45 specifischem Gewicht, sehr ätzend und schon bei $+ 20^0$ sich in freien Sauerstoff und gewöhnliches Wasser zersetzend. Wahrscheinlich ist das zweite Sauerstoffatom als Ozon in demselben enthalten. —

Wie durch erhöhte Temperatur, so wird dieses oxydirte Wasser auch durch viele anorganische und organische Stoffe, z. B. Manganhyperoxyd, Silberoxyd (unter Explosion und Bildung von metallischem Ag), Faserstoff u. s. w. zersetzt und in gewöhnliches Wasser reducirt. —

Analytische Nachweisung des freien Wasserstoffs, des in organischen Verbindungen enthaltenen und des Wassers.

§. 164. Da reiner Wasserstoff nicht natürlich vorkommt, so ist die Nachweisung desselben in der Regel nicht Gegenstand analytischer Untersuchungen, für welchen Fall seine Brennbarkeit mit schwach leuchtender Flamme, die Explosionsfähigkeit, wenn derselbe mit Luft gemischt entzündet wird, das specifische Gewicht und die übrigen oben angeführten Eigenschaften die Diagnose sichern.

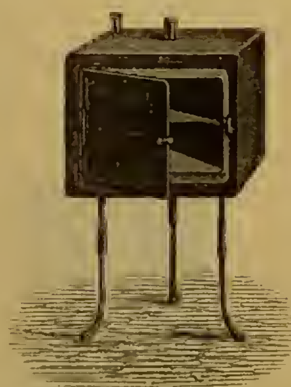
Würde es sich darum handeln, denselben in Gasgemengen zu erkennen und quantitativ zu bestimmen, z. B. in Leuchtgasen, Fumarolengasen, Gährungsgasen u. s. w., so würde die Bestimmung desselben natürlich erst nach Absorption der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, der Kohlenwasserstoffe, des Sauerstoffs u. s. w. möglich sein und theils auf seinen allgemeinen Eigenschaften, theils auf der Fähigkeit, mit Sauerstoff gemengt durch Platin oder den elektrischen Funken zu Wasser vereinigt zu werden, beruhen. —

Die qualitative und quantitative Bestimmung des Wasserstoffs organischer Stoffe geschieht stets durch Umwandlung desselben mittelst glühender Metalloxyde, oder reinen Sauerstoffgases in Wasser und Auffangen dieses letzteren in mit Chlorcalcium gefüllten, vorher gewogenen Apparaten. (Vergl. Elementaranalyse im zweiten Bande.)

Die qualitative Nachweisung eines Gehaltes an Wasser in anscheinend trocknen Körpern geschieht in der Regel dadurch, dass man dieselben in trocken Glasröhren einer höheren Temperatur, gewöhnlich über der freien Flamme oder im Sandbade, aussetzt und dabei beobachtet, ob sich in dem oberen, kälteren Theil des Röhrchens ein Anflug von Feuchtigkeit bildet. Man schliesst aus dem Erscheinen dieses Beschlages (abgesehen von geringen Mengen hygroskopischer Feuchtigkeit) auf einen Gehalt an chemisch gebundenem Hydrat- oder Krystallwasser, wenn es anorganische Basen oder Salze sind, und die Substanz lufttrocken war.

Bei der quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes flüssiger und fester Stoffe werden dieselben meistens in einem kleinen Schälchen gewogen, dann in einen Austrocknungsapparat (Fig. 36) gebracht, darin einer höheren Temperatur ausgesetzt und dabei so lange erhalten, bis sie nichts mehr an Gewicht abnehmen. Je nach der Natur der Substanz ist natürlich der Temperaturgrad, bei dem das Trocknen stattfindet, ein verschiedener.

Fig. 36.



Wasser- oder Oelbad.

Während viele anorganische Stoffe von ihrem Wasser einfach durch Glühen befreit, und durch die Differenzwägung dessen Menge bestimmt werden kann, ist diese Methode nicht anwendbar, wenn die betreffende Substanz durchs Glühen sich höher oxydirt, oder nebst dem Wasser auch andere flüchtige Stoffe, z. B. Kohlensäure u. dergl. verliert, oder, wie Quecksilberverbindungen u. s. w., selbst flüchtig ist. In den letzteren Fällen kann natürlich die Bestimmung des Wassergehaltes nur durch Trocknen geschehen.

Ebenso ist bei organischen Verbindungen, oder Gemischen organischer Stoffe mit Wasser, z. B. bei Bestimmung des Wassergehaltes

von Blut, Fleisch, Organen u. s. w., nur die Bestimmung durch Trocknen im Wasser-, Luft- oder Chlorcalciumbade möglich.

In diesen letzteren Fällen tarirt man zuerst das Schälchen, wiegt dann die Substanz frisch, trocknet sie im Luftbade, etwa bei 110° C., bis sie nicht mehr an Gewicht verliert, und notirt die Zahlen. Es sei z. B. das Gewicht (die Tara) des Schälchens 12,386 Grm.; das Gewicht des Schälchens mit Blut 20,257 Grm., so ist das Gewicht des Blutes = 20,257—12,386 = 7,871 Grm.

Nach dem Trocknen im Luftbade wiege der Rückstand nebst Schälchen: 14,256, so ergibt sich:

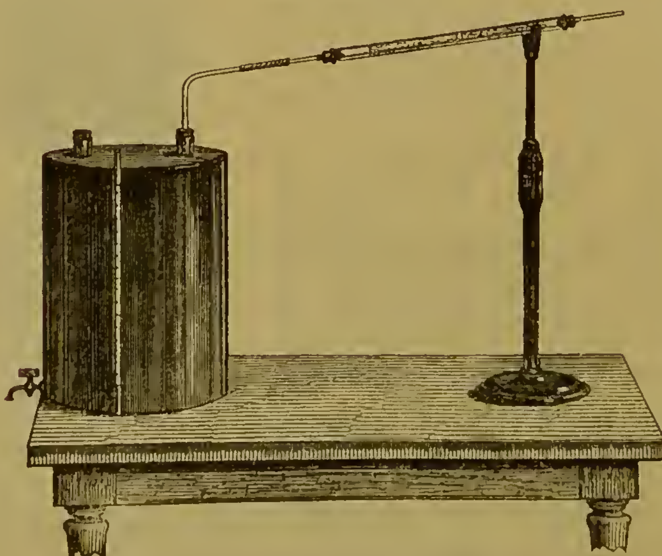
7,871 : 6,001 (nämlich 20,257 — 14,256) = 1000 : x. x = 762, d. h. in 1000 Theilen Blut sind 762 Theile Wasser, mithin 238 Theile fester Stoffe.

Dass bei dem Wiegen selbst alle jene Cautelen zu beobachten sind, die bereits früher S. 93 angeführt wurden, bedarf wohl kaum einer speciellen Erinnerung. —

Nach derselben Methode lässt sich auch der Gehalt eines Wassers an festen Bestandtheilen ermitteln. In diesem Falle darf aber das Austrocknen bei einer Temperatur von 130 bis 150° C. erfolgen, und es wird hierzu in der Regel eine grössere Wassermenge durch allmähliges Abdampfen in dem Trockenschälchen verwendet werden müssen. Dass in letzterem Falle auch die freie Kohlensäure mit dem Wasser sich verflüchtigt, ist natürlich, und daher die Bestimmung derselben durch einen directen Versuch nothwendig. —

Handelt es sich endlich darum, den Wassergehalt gasförmiger Stoffe, z. B. der Luft, chemisch zu bestimmen, so geschieht dieses in der Regel dadurch, dass man gemessene Volumina derselben durch mit Chlorcalcium gefüllte, vorher gewogene Röhren mittelst eines Aspirators (Fig. 37) gehen lässt. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre zeigt dann den Wassergehalt der Gasart dem Gewicht nach an, wenn die betreffende Röhre nach dem Versuche wieder gewogen und deren Gewichtszunahme berechnet wird.

Fig. 37.



Aspirator mit Chlorcalciumröhre.

Wären gleichzeitig gasförmige Stoffe in dem

.uftgemenge, die sich mit Chlorcalcium zersetzen, z. B. Ammoniak, so nüsste nach Entfernung der Kohlensäure durch eine feuchte Aetzkalingel das Gas über feste Stücke von Kali- oder Natronhydrat, oder Kalk geleitet werden. —

Chlor Cl : 35,46.

Das Chlor wurde zuerst von Scheele im Jahre 1774 beim Kochen on Braunstein mit Salzsäure erhalten, von demselben aber, sowie noch ingere Zeit auch von den anderen Chemikern für einen zusammenesetzten Körper gehalten und anfänglich dephlogistisirte Salzsäure, päter oxydirte Salzsäure *(Acidum muriaticum oxygenatum)* genannt. Irst durch Davy wurde, nachdem namentlich Berzelius noch lange die usammengesetztheit desselben vertheidigt hatte, die Einfachheit desselben estimmt erkannt und bewiesen, und von Ampère demselben der jetzt och gebräuchliche Name Chlor (von χλῶρος grüngelb) verliehen. §. 165.

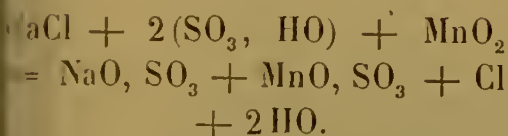
Das Chlor findet sich in der Natur stets nur im gebundenen ustand, hauptsächlich als Chlornatrium (Kochsalz, Steinsalz u. s. w.), ls Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorquecksilber, Chlorsilber u. s. w., n manchen Fumarolen als Chlorwasserstoffsäure. §. 166.

Die Darstellung desselben gründet sich auf die Zersetzung der alzsäure (Chlorwasserstoff) durch Sauerstoff leicht abgebende Substanzen, amentlich Hyperoxyde der Metalle oder Chlorsäure. Gewöhnlich erärmt man 1 Theil Braunstein mit 2 Theilen mässig verdünnter Salzäure, mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, oder, was im Grunde asselbe ist, 4 Theile Kochsalz, 3 Theile Braunstein und 7 Theile engscher Schwefelsäure, die vorher mit 3—4 Theilen Wasser verdünnt wurde. §. 167.



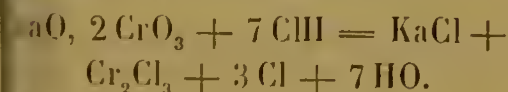
$$MnO_2 + 2\,ClH = MnCl + 2\,HO + Cl$$

oder



$$aCl + 2(SO_3,\ HO) + MnO_2 = NaO,\ SO_3 + MnO,\ SO_3 + Cl + 2\,HO.$$

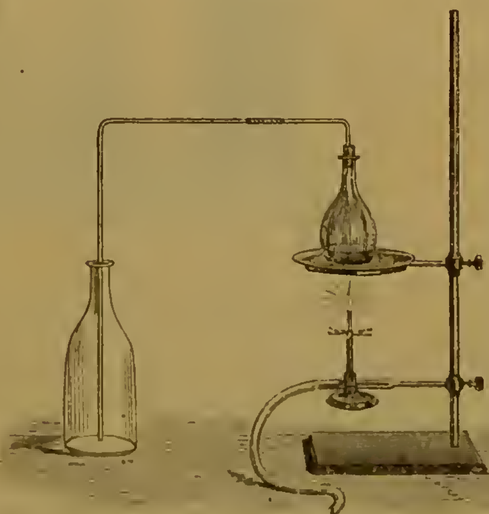
Oder 2 Theile doppeltchromures Kali werden mit 10—12 heilen Salzsäure von 1,15 spefischem Gewicht erwärmt:



$$aO,\ 2\,CrO_3 + 7\,ClH = KaCl + Cr_2Cl_3 + 3\,Cl + 7\,HO.$$

Man fängt das sich entwickelnde as entweder in leeren Flaschen Fig. 38), oder über warmem

Fig. 38.



Chlordarstellung in trockner Flasche.

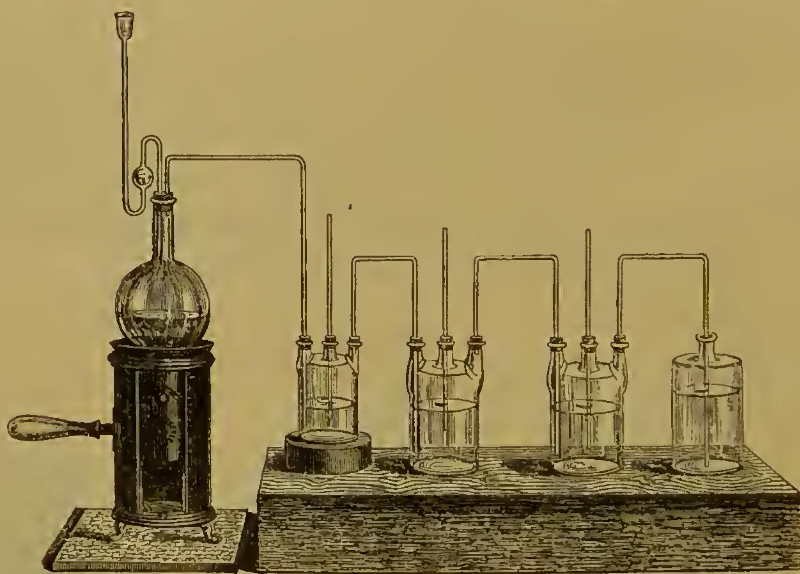
Wasser auf, von welchem weniger desselben absorbirt wird. Soll es ganz trocken sein, so leitet man es durch Röhren mit Chlorcalcium oder durch concentrirte Schwefelsäure.

§. 168. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein grüngelbes Gas, welches eingeathmet höchst nachtheilig wirkt und heftigen Husten, Blutspeien und Brustbeklemmung erzeugt, ferner Schnupfen und Entzündung der Augen hervorbringen kann. — Um sich gegen diese Wirkungen des Chlors einigermassen zu schützen, dienen Weingeist- und Terpentinöldämpfe, Ammoniakgas u. s. w.

Das specifische Gewicht des Chlorgases ist 2,453; 1000 Cub.-C. wiegen 3,1734 Grm. Vom Wasser wird dasselbe, je nach der Temperatur, in sehr variablen Mengen absorbirt: Wasser von 8° C. nimmt z. B. 3,04 Vol. auf, während solches von 50° C. 1,09 Vol. und kochendes Wasser fast gar kein Chlor aufnimmt: bei 0° löst Wasser nur 1,5 Vol. Chlor auf. —

Die Auflösung des Chlors in Wasser *(Aqua chlorata s. oxymuriatica)* wird gewöhnlich dadurch erhalten, dass man reines, auf obige Weise entwickeltes Chlorgas durch mehrere, mittelst Glasröhren verbundene Woulf'sche, mit Wasser von 9° C. gefüllte Flaschen gehen lässt (Fig. 39) oder indem man das Gas in eine mit Wasser gefüllte Retorte durch

Fig. 39.



Darstellung von Chlorwasser in Woulf'schen Flaschen.

eine lange Glasröhre, die bis in den Bauch der Retorte reicht, eintreten lässt. (Fig. 40.)

Das Chlor ist nicht brennbar und unterhält den Verbrennungsprocess kohlenstoffhaltiger Körper nur unvollständig. (Brennendes Licht gibt eine rothe, russende, bald erlöschende Flamme.) Dagegen ent

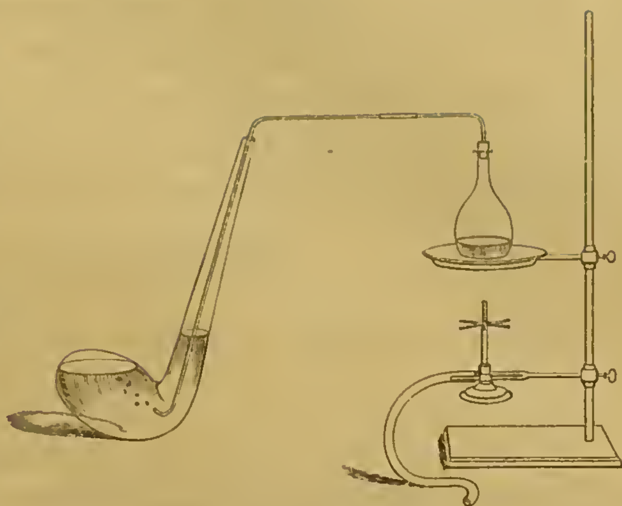


Fig. 10.

Bildung von Chlorwasser in der Retorte.

nden sich und verbrennen rin theils bei erhöhter, theils i gewöhnlicher Temperatur ele Metalle und Nichtmetalle.

Arsen und Antimon verennen schon bei gewöhnher Temperatur; Eisen bei höhter Temperatur mit star-r Lichtentwickelung. Phosior und Schwefel verbinden ch beim Schmelzen sehr iergisch mit Chlor. — Wasrstoff unter Einwirkung des ichtes, des schwammigen Plans oder eines flammenden Körpers u. s. w., Terpenthinöl auf Papier ıtzündet sich in Chlorgas. Unter einem Drucke von 4—5 Atmosphären ird es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Man benutzt dazu am sten das später noch zu beschreibende Chlorhydrat. —

Wie der Sauerstoff, durch gewisse Einwirkungen in die Modification s Ozon übergehend, bedeutend an Verwandtschaft zu anderen Stoffen, h. an chemischer Thätigkeit zunimmt, so auch das Chlor, und zwar urch die Einwirkung des Sonnenlichtes.

Man nennt solches Chlor tithonisirt, und es vermag sich inssondere mit freiem oder gebundenem Wasserstoff viel rascher und iergischer zu verbinden. (Gläser, mit gleichen Volumentheilen Chlor ıd Wasserstoff gefüllt, dem Sonnenlichte ausgesetzt, explodiren aufs eftigste.) Namentlich ist es der violette Lichtstrahl, der in dieser Beehung am kräftigsten wirkt.

Es muss daher auch das Chlorwasser, um es unzersetzt zu erhalten, ı schwarzen Flaschen und möglichst dunkel aufbewahrt werden. In eicher Weise müssen vegetabilische oder thierische Stoffe, die sich immtlich mit Chlor oder Chlorwasser rasch zersetzen, ferne gehalten erden. Da das Chlor in allen diesen Fällen zum Wasserstoff die rösste Verwandtschaft hat, so wird stets auf Kosten des Wassers Salzäure (Chlorwasserstoffsäure) gebildet und der Sauerstoff des Wassers ntweder als Gas frei, oder von den anwesenden anorganischen oder rganischen Stoffen aufgenommen. Daher wirkt das Chlor bei Anweseneit von Wasser sehr kräftig oxydirend. Eisenoxydul wird zu Eisenxyd, Manganoxydul zu Manganoxyd, Bittermandelöl zu Benzoësäure u. s. w.

Darauf beruht endlich auch die Bleichkraft, welche Chlor oder Verindungen desselben, aus denen es sich frei entwickelt, auf organische arbstoffe ausüben. (Chlorbleiche.)

Bei zu concentrirter Wirkung des Chlors tritt Chlor substituirend für Wasserstoff in organische Verbindungen ein; solches Chlor lässt sich dann nicht durch Waschen mit Wasser entfernen und übt nach und nach einen zerstörenden Einfluss auf die betreffenden Stoffe (Papier, Leinwand u. s. w.) aus. Man sucht diesem durch Waschen mit unter-schwefligsaurem Natron (Antichlor) vorzubeugen. —

Verbindungen des Chlors.



§. 169. Chlorhydrat $Cl + 10 HO = \begin{array}{r} 28{,}2\,Cl \\ 71{,}8\,HO \\ \hline 100{,}0 \end{array}$

Es scheidet sich im krystallisirten Zustand aus gesättigten Lösungen des Chlors in Wasser ab, wenn dieselben einer Temperatur von 0° aus-gesetzt werden. Bei erhöhter Temperatur zerfällt es in Chlorgas und chlorhaltiges Wasser und dient daher zur Darstellung des flüssigen Chlors.

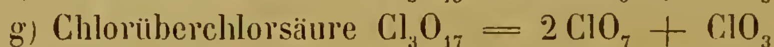
§. 170. Chlor und Sauerstoff verbinden sich in folgenden Proportionen:

a) Unterchlorige Säure ClO
b) Chlorige Säure ClO_3
c) Unterchlorsäure ClO_4
d) Chlorsäure ClO_5
e) Ueberchlorsäure ClO_7

Ferner noch zwei intermediäre Verbindungen:

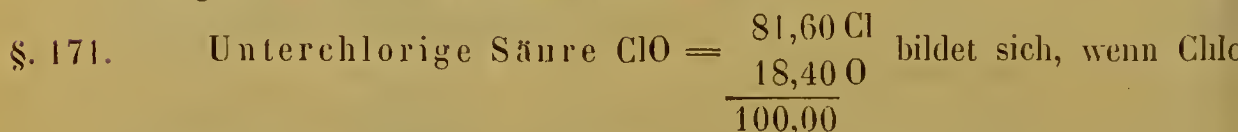


f) Chlorochlorsäure $Cl_3O_{13} = 2\,ClO_5 + ClO_3$



g) Chlorüberchlorsäure $Cl_3O_{17} = 2\,ClO_7 + ClO_3$

Keine dieser Verbindungen kann durch unmittelbares Zusammen-bringen der beiden Gase erhalten werden.



§. 171. Unterchlorige Säure $ClO = \begin{array}{r} 81{,}60\,Cl \\ 18{,}40\,O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ bildet sich, wenn Chlo[r] und Wasser mit ätzenden Alkalien, Kalk oder Quecksilberoxyd bei ge-wöhnlicher Temperatur zusammenkommen.



$$2\,KaO, HO + 2\,Cl = KaCl + KaO, ClO + 2\,HO.$$

Bei der Einwirkung des Chlors auf verdünnte Lösungen von Ka[li] oder Natron entstehen in diesem Falle die unter dem Namen Javel-lische Lauge und Labaracque'sche Flüssigkeit bekannten Bleich-salze, bei Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat aber der sogenann[te] Chlorkalk. In diesen sämmtlichen, durch ihre intensive Bleichkra[ft] ausgezeichneten, ausserdem auch als Desinfectionsmittel u. s. w. an-gewendeten Substanzen ist es die leichte Zersetzbarkeit der Ver-bindungen, und das dadurch bedingte Freiwerden von Chlor und Sauer-stoff, wodurch deren Wirkung bedingt ist.

Um die unterchlorige Säure frei darzustellen, lässt man Chlor au[f]

uchtes Quecksilberoxyd einwirken, wobei Quecksilberoxychlorid und ılorige Säure entstehen:

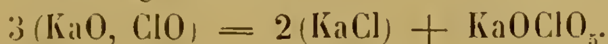


$$2\,HgO + 2\,Cl = HgO,\ HgCl + ClO$$

Letztere Säure löst sich im Wasser und kann bei + 15 im leeren aume abdestillirt werden.

Zusatz von salpetersaurem Kalk bindet das Wasser und macht die iure als gelbrothes Gas von 2,977 specifischem Gewicht frei. Als üssigkeit ist dieselbe blutroth und siedet schon bei + 20° C. Sie rsetzt sich bei höheren Temperaturen mit Explosion. Wasser löst wa 200 Vol. des Gases auf.

Die unterchlorigsauren Salze werden beim Kochen in Chlormetalle ıd chlorsaure Salze umgewandelt:



$$3\,(KaO,\ ClO) = 2\,(KaCl) + KaOClO_5.$$

Chlorige Säure $ClO_3 = \frac{59{,}59\ Cl}{40{,}41\ O}$, ein grüngelbes Gas von 2,646 §. 172.
$\overline{100{,}00}$

›ecifischem Gewicht, von bedeutender Bleichkraft, in Wasser zu etwa 10 ol. löslich und dasselbe intensiv gelb färbend, durch höhere Temperatur icht unter Detonation sich zersetzend, bildet sich durch Desoxydation r Chlorsäure mittelst arseniger Säure und Salpetersäure, oder Weinure und Salpetersäure. In beiden Fällen scheint es das freiwerdende tickoxydgas zu sein, das im *Status nascens* die Reduction der Chlorure bewirkt.

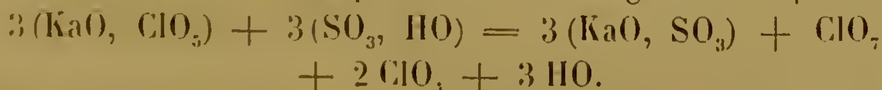


$$3\,ClO_5 + 2\,NO_2 = 3\,ClO_3 + 2\,NO_5$$

Unterchlorsäure $ClO_4 = \frac{52{,}52\ Cl}{47{,}48\ O}$, eine tiefrothe Flüssigkeit, §. 173.
$\overline{100{,}00}$

e schon bei + 20° C. kocht und sich dabei in ein gelbgrünes, dem hlor ähnliches Gas von 2,315 specifischem Gewicht verwandelt, in Vasser etwas löslicher, als die chlorige Säure, zersetzt sich sowohl ıter Einfluss des Sonnenlichtes, als erhöhter Temperatur mit Detoation. In gleicher Weise wirken Phosphor und Schwefel auf dieselbe.

Es bildet sich diese Verbindung, wenn chlorsaures Kali mit Schwefelurehydrat gemischt wird. Da aber hierbei die Temperatur gewöhnlich › sich steigert, dass die freigewordene Säure selbst detonirt, so darf iese Operation nur mit Vorsicht und mit geringen Mengen unternomıen werden. Die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Chlorure zerfällt dabei in Ueber- und Unterchlorsäure, wovon letztere als as entweicht, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf + 30° C. steigt.



$$3\,(KaO,\ ClO_5) + 3\,(SO_3,\ HO) = 3\,(KaO,\ SO_3) + ClO_7 + 2\,ClO_4 + 3\,HO.$$

Indem sich die Unterchlorsäure selbst, namentlich in Berührung

mit Phosphor, Schwefel und organischen Stoffen, wie Zucker u. s. w., zersetzt, ist sie fähig, dieselben zur Entflammung zu bringen.

(Frühere Anwendung von Zündhölzchen mit chlorsaurem Kali, die in Schwefelsäurehydrat getaucht wurden. Verbrennung von Phosphor unter Wasser. Entflammung einer Mischung von Zucker und chlorsaurem Kali durch Schwefelsäure u. s. w.)

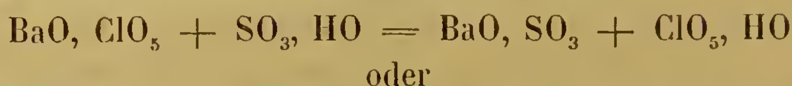
§. 174. Chlorsäure $ClO_5 = \begin{array}{r} 46{,}87 \ Cl \\ 53{,}13 \ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$. Nur als Hydrat bekannt: ClO_5, HO

Diese Verbindung bildet sich, wenn Chlor und Alkali oder alkalische Erdmetalle in der Wärme auf einander einwirken, oder wenn unterchlorigsaure Alkalien gekocht werden.



$$6\,Cl + 6\,KaO, HO = 5\,KaCl + KaO, ClO_5 + 6\,HO.$$

Man stellt die Chlorsäure aus einer ihrer Verbindungen, entweder aus dem chlorsauren Baryt mittelst Schwefelsäure, oder aus dem chlorsauren Kali mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure dar.



$$BaO, ClO_5 + SO_3, HO = BaO, SO_3 + ClO_5, HO$$

oder



$$3(KaO, ClO_5) + 2\,SiFl_3, 3\,FlH = 2\,SiFl_3, 3\,KaFl + 3(ClO_5, HO)$$

Im concentrirtesten Zustande ist sie eine ölige, farblose Flüssigkeit ohne Geruch, von scharfsaurem Geschmack, leicht in Wasser löslich bei höherer Temperatur in Sauerstoff und chlorige Säure zerfallend welche letztere sich dann wieder weiter zerspaltet. Schweflige Säure (SO_2) wird dadurch in Schwefelsäure verwandelt, während Chlorsäure zur Salzsäure wird ($6\,SO_2 + ClO_5, HO = 6\,SO_3 + ClH$). Ebenso ist sie für viele organische Stoffe ein kräftiges Oxydationsmittel.

Mit den Basen bildet diese Säure Salze, die 1 Aequivalent Metalloxyd enthalten und sämmtlich löslich sind.

§. 175. Ueberchlorsäure $ClO_7 = \begin{array}{r} 38{,}77 \ Cl \\ 61{,}23 \ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ bildet sich beim Erhitzen der Chlorsäure, beim Schmelzen ihrer Salze und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaure Salze:



$$2(KaO, ClO_5) \text{ geschmolzen gibt } KaCl + KaO, ClO_7 + O_3$$

Das entstandene überchlorsaure Kali wird aus der geschmolzenen Salzmasse durch Behandeln mit kochendem Wasser krystallisirt erhalten, während Chlorkalium in Lösung bleibt.

Aus dem überchlorsauren Kali kann die Säure sowohl flüssig, als krystallisirt erhalten werden, indem man dasselbe entweder in ähnlicher Weise, wie das chlorsaure Kali, mit Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt oder mit Schwefelsäurehydrat destillirt.

Da in letzterem Falle das Destillat auch Salzsäure und Schwefe

äure enthalten kann, so muss es noch mit Silberoxyd und Barythydrat orsichtig behandelt und einer nochmaligen Destillation unterworfen erden.

Im krystallisirten Zustande ist diese Säure weiss, geruchlos, schmilzt ei 45° C. und verflüchtigt sich bei 140° C. Erst beim Rothglühen zeretzt sie sich in Chlor und Sauerstoff. Sie wird weder durch Schwefelasserstoff, noch durch schweflige Säure oder Salzsäure, die sämmtlich ie Chlorsäure zersetzen, verändert.

Ihre wässrige Lösung schmeckt stark sauer, löst Zink und Eisen nter Wasserstoffentwickelung auf, röthet Lacmus, ohne es zu bleichen, wirkt fast nicht oxydirend auf organische Stoffe, kurz sie ist ine sehr beständige, wenig zur Zersetzung geneigte Flüssigkeit. —

Unter ihren Verbindungen sind das überchlorsaure Kali durch seine chwerlöslichkeit, das Blei- und Barytsalz durch ihre Leichtlöslichkeit usgezeichnet. —

Die Chlorochlorsäure $Cl_3O_{13} = 2\,ClO_5,\ ClO_3$ entsteht bei der inwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kali, war früher unter dem amen Euchlorine bekannt, bildet ein etwas tiefer gelb gefärbtes Gas als hlor, ist bei höheren Temperaturen unter Explosion zersetzbar, zersetzt ich unter Chlor- und Sauerstoffabgabe leicht mit organischen Stoffen, ie gebleicht, zerstört und aufgelöst werden, und ist insbesondere bei er Zerstörung thierischer Organe behufs der Freimachung von Metallften aus denselben der wirksame Bestandtheil. (Vergl. Nachweisung es Arseniks bei Vergiftungen.) §. 176.

Durch Abkühlung bis — 18° C. kann dieses Gas in eine tropfbare lüssigkeit von tief rothgelber Farbe verwandelt werden.

Die Chlorüberchlorsäure $Cl_3O_{17} = 2\,ClO_7,\ ClO_3$ entsteht, enn trockne chlorige Säure als Gas bei + 20° C. dem Sonnenlichte usgesetzt wird. Unter Ausscheidung von Chlor und Sauerstoff entsteht ine braunrothe Flüssigkeit, die in Berührung mit feuchter Luft sehr arke Nebel bildet und bei längerer Einwirkung des Lichtes in Ueberhlorsäure übergeht, bei höheren Temperaturen ohne Detonation zeretzt wird. §. 177.

Chlor und Wasserstoff verbinden sich mit einander nur in inem Verhältnisse, nämlich zu gleichen Aequivalenten oder Volumverältnissen. §. 178.

Diese Verbindung erfolgt trotz der grossen Verwandtschaft, welche eide zu einander besitzen, doch nicht durch unmittelbare Vermischung eider Gase. Aber sie erfolgt unter Mitwirkung des Sonnenlichtes (insesondere des violetten Lichtstrahles), wenn dasselbe ungeschwächt auf ie Mischung beider Gase, z. B. in einer weissen oder violetten Glasasche, einwirkt, und zwar in diesem Falle unter so bedeutender De-

tonation, dass die Flaschen zertrümmert werden. Dasselbe ist der Fal durch einen flammenden Körper.

Langsam erfolgt die chemische Vereinigung beider Gase im zer streuten Tageslichte.

Dass sich dieselben endlich auch im *Status nascens* ruhig und ohn Detonation miteinander verbinden, versteht sich von selbst.

Die Verbindung beider Körper kommt in den Fumarolen, Ema nationen der Vulkane und im Magensafte vor und heisst:

§. 179. Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, Acidum muriaticum, Acidum hydrochloricum, HCl = 97,25 Cl
2,75 H
100,00

Man kann dieselbe wasserfrei erhalten, indem man auf Kochsal oder andere Chlormetalle concentrirte Schwefelsäure einwirken läss und das sich entwickelnde an feuchter Luft stark rauchende Gas übe Quecksilber auffängt. $NaCl + SO_3HO = NaO, SO_3 + HCl$.

Es ist eine farblose Gasart, die eingeathmet sehr reizend wirk von 1,2611 specifischem Gewicht, wird durch einen Druck von 1 Atmosphären bei $+ 10^0$ zur tropfbaren Flüssigkeit; Wasser von 0^0 ve mag etwa 480 Volumina desselben zu absorbiren. 1000 Cub.-C. de Gases wiegen 1,63153 Grm. Von frisch ausgeglühter Holzkohle wi dieses Gas, und zwar je nach der Porosität der Kohle in verschieden Menge absorbirt.

Weingeist von 0,836 specifischem Gewicht löst bei 17,5°C. u 758^{mm} B. sein 327faches Volum oder 0,584faches Gewicht auf.

Die Auflösung des salzsauren Gases in Wasser erfolgt unter Wärm entwickelung (449,6 Wärmeeinheiten auf 1 Grm. HCl) und Bildung ch mischer Verbindungen.

Wasser von 0^0, mit salzsaurem Gas gesättigt, liefert eine Flüssigke von 1,2109 specifischem Gewicht und ist anzusehen als: $HCl + 6H$

Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, verbreitet die Flüssigkeit dicke weisse Dämpfe durch Abdunsten von salzsaurem G und wird allmählig zu $HCl + 12HO$, mit einem specifischen Gewic von 1,128 und 106^0 Siedepunkt bei 0^0,76^{mm} B. Druck.

Beim Kochen dieses Hydrats entweicht abermals viel salzsaures Ga sein Siedepunkt steigt allmählig bis 110°C., wird dann constant, u die jetzt überdestillirende Wasserverbindung ist $HCl + 16HO$ mit eine specifischen Gewicht von 1,094.

Die im Handel vorkommende rohe Salzsäure, Acid. muria crud., die gewöhnlich als Nebenproduct bei der Sodabereitung a Kochsalz gewonnen wird und mit Schwefelsäure, Eisenoxyd, arsenig Säure, Chlor, Jod, Brom, Alkali-, Erd- und Metallsalzen und organisch

stoffen verunreinigt sein kann und daher in der Regel eine gelbliche Farbe besitzt, ist meistens ein Gemisch der beiden letzteren Hydrate und besitzt ein specifisches Gewicht von 1,16, das etwa 32% HCl entspricht.

Um chemisch reine Salzsäure (Acidum murial. purum) zu erhalten, wird entweder Kochsalz mit 2 Aequivalenten Schwefelsäure gelinde erwärmt, und das Gas in kaltes Wasser geleitet, oder die rohe Salzsäure wird mit so viel Wasser verdünnt, dass das specifische Gewicht derselben 1,13 ist, mit einem dünnen Streifen Kupferblech eine Zeit lang digerirt und hierauf einer nochmaligen Destillation unter Zusatz von etwas Kochsalz unterworfen. Oder man bringt nach Verdünnung mit Wasser etwas Schwefeleisen in dieselbe und destillirt dann noch einmal.

Das so gewonnene Destillat von 1,125 specifischem Gewicht ist wasserhell, enthält circa 25% HCl und gibt beim Erwärmen so lange HCl ab, bis das specifische Gewicht 1,094 = HCl + 16HO mit 20% HCl geworden ist.

Da bei reiner, wässriger Salzsäure das specifische Gewicht ein sicherer Maassstab für den Gehalt derselben an HCl ist, so kann nachstehende Tabelle zur Ermittelung des Gehaltes dienen:

Spec. Gew.	Gehalt an HCl.	Spec. Gew.	Gehalt an HCl.
1,21	42,43	1,08	16,16
1,18	36,36	1,06	12,12
1,16	32,32	1,04	8,08
1,14	28,28	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,10	20,20		

d. h. bei einer Verminderung um je 0,02 des specifischen Gewichts nimmt im Allgemeinen der Procentgehalt der flüssigen Säure um je 4% ab. —

Die Salzsäure ist die am häufigsten bei chemischen Operationen in Anwendung kommende Säure, indem sie sehr viele einfache und zusammengesetzte Stoffe aufzulösen vermag, und andererseits wegen ihrer Flüchtigkeit, wobei keine sehr hohe Temperatur nöthig ist, ein Ueberschuss derselben durch Erwärmen leicht wieder verjagt werden kann.

Acidum hydrochloricum s. muriat. pur. dilutum der Pharmakopöen wird durch Mischen der reinen concentrirten Salzsäure mit dem gleichen Gewichte Wasser erhalten und besitzt 1,060 specifisches Gewicht und 12% HCl.

Während das Chlor in seiner Verbindung mit Sauerstoff den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung darstellt, ist es in der Salzsäure im Gegentheil der elektronegative Theil der Verbindung. Dieselben beiden Rollen vermag das Chlor auch in seinen übrigen Verbindungen zu spielen. Es verbindet sich mit allen übrigen noch §. 180.

abzuhandelnden Elementen und ist dabei immer der elektronegative Theil. Dagegen tritt es in viele organische Verbindungen, Wasserstoff substituirend, ein und scheint dort in ähnlicher Art, wie in seinen Verbindungen mit Sauerstoff als elektropositives Chlor sich zu verhalten.

Die Verbindungen der noch abzuhandelnden Elemente mit Chlor, und insbesondere die der Metalle, heissen im Allgemeinen Chloride. Sie entsprechen sehr oft den Oxyden. Verbindet sich ein Element in zwei Verhältnissen mit dem Chlor, so heisst die mit weniger Chlor ein Chlorür, die mit mehr Chlor heisst Chlorid. Z. B. Phosphorchlorür PCl_3 und Phosphorchlorid PCl_5; Quecksilberchlorür Hg_2Cl und Quecksilberchlorid $HgCl$. Auch existiren Superchlorüre und Superchloride. Die Chlorverbindungen der Metalle zeigen eine grosse Uebereinstimmung sowohl in den physikalischen, als chemischen Eigenschaften mit den Sauerstoffsalzen der Metalle, weshalb man dieselben früher allgemein als salzsaure Salze der betreffenden Metalle ansah und benannte, eine Benennungsweise, die theilweise jetzt noch hie und da, namentlich in der Pharmakologie, in Anwendung ist. (Kali muriaticum, salzsaures Kali, ferner salzsaurer Kalk u. s. w., anstatt Chlorkalium, Chlorcalcium, Hydrargyrum muriat. oxydulatum und oxydatum anstatt Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid.)

Wie die Verbindungen des Chlors mit den Metallen, so verhalten sich auch die des Brom, Jod und Fluor, und man hat daher diese den Sauerstoffsalzen so ähnlichen Körper auch Haloidsalze und diese 4 Elemente selbst Haloide oder Halogene, Salzbilder genannt.

Analytisches Verhalten des Chlors und seiner Verbindungen.

§. 181. 1) Das freie Chlor als Gas ist an seiner Farbe, seinem heftigen reizenden, Husten erregenden Geruche und an seiner bleichenden Einwirkung auf organische Pigmente erkennbar. Ausserdem wird man in der Regel auf die Entwickelung desselben dadurch aufmerksam, dass es sich, wie bei seiner Darstellung angegeben wurde, entweder beim Behandeln mit Salzsäure, oder, wenn durch Schwefelsäure zersetzbare Chlorverbindungen neben Hyperoxyden anwesend sind, beim Behandeln mit Schwefelsäure entwickelt.

Sein Auftreten bei Anwendung von Salzsäure lässt daher auf die Anwesenheit von Hyperoxyden, Chromsäure oder Salpetersäure schliessen, bei Anwendung von Schwefelsäure und Hyperoxyden aber auf die gleichzeitige Anwesenheit löslicher Chlormetalle, oder leicht zersetzbarer Chlorsauerstoffsalze. In sehr geringer Menge kann es noch dadurch erkannt werden, dass man in das sich entwickelnde Gas ein mit Stärkekleister und etwas Jodkaliumlösung befeuchtetes Papierstreifchen bringt. Dieses wird vo

reiem Chlor (aber auch von Untersalpetersäure, Ozon und freiem Jod) ntensiv schwarzblau gefärbt.

2) Chlorwasser zeigt ganz dieselben Eigenschaften, wie Chlor-as, und kann daher auch durch dieselben Reactionen erkannt werden. st es schon zu lange bereitet, oder mit Stoffen in Berührung gewesen, nit denen es sich zersetzt, oder vom Licht beschienen worden, dann eigt es nur noch das Verhalten einer verdünnten Salzsäure. (Vergl. alzsäure.)

Die Anwesenheit von Salzsäure im Chlorwasser erkennt man durch chütteln mit Quecksilber, Filtriren und nachherige Prüfung auf Salzsäure.

3) Chlorsauerstoffverbindungen.

a) Unterchlorigsaure Salze im unzersetzten Zustande sind nsbesondere durch ihre Löslichkeit in Wasser, ihre starke Bleichkraft, hren Geruch nach Chlor, der namentlich auf Zusatz von etwas Säure tärker wird, ausgezeichnet. Manganoxydulsalze geben damit braune Niederschläge von Manganhyperoxydhydrat. Chlorblei wird durch die-elben zu braunem Bleihyperoxyd. —

b) Chlorige Säure und Unterchlorsäure kommen wohl kaum ei Untersuchungen vor, können aber gegebenen Falles durch ihre oben ngeführten Eigenschaften erkannt werden.

c) Chlorsaure Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, ent-vickeln beim Schmelzen Sauerstoff und hinterlassen überchlorsaures Salz nd Chlormetall; decrepitiren und detoniren sehr heftig mit concentrirter Schwefelsäure (ClO_4-Bildung), wodurch sie sich namentlich von den alpetersauren Salzen unterscheiden; geben mit Salzsäure übergossen ine gelbgefärbte, stark nach Chlor riechende Flüssigkeit und eben olches Gas (Euchlorine), bleichen auf Zusatz von Schwefelsäure die ndigsolution und werden durch Silberlösungen nicht gefällt, wohl aber ach dem Glühen und Wiederlösen in Wasser.

Die gewöhnlichsten Salze sind das Kali-, Natron- und Barytsalz. —

d) Ueberchlorsaure Salze kommen höchst selten zur Unter-uchung. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich. Das Kalisalz ist schwer öslich, das Natronsalz zerfliesslich. Sie geben beim Glühen gleich den origen Sauerstoff und hinterlassen Chlormetall, unterscheiden sich aber on den chlorsauren Salzen dadurch, dass sie mit concentrirter Schwefel-äure nicht detoniren, kein gefärbtes Gas liefern und mit Salzsäure keine Chlorochlorsäure (Cl_3O_{13}) entwickeln.

In den Salzen der Chlorsäure und Ueberchlorsäure sind die Säuren der betreffenden Salze weniger zur Zersetzung geneigt, als in len unterchlorigsauren Salzen. Das Chlor ist gebunden und als elektro-positiver Bestandtheil vorhanden. Es kann daher durch salpetersaures Silber nicht nachgewiesen, d. h. als Chlorsilber zur Ausscheidung gebracht

werden, während dieses Reagens mit jedem elektronegativen, freien ode gebundenen Chlor eine Fällung von Chlorsilber gibt. Erst bei Zei störung der Säure, wie sie durch Glühen der Salze, oder bei den chloı sauren Salzen durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure stattfinde tritt die Silberreaction ein.

4) Chlorwasserstoff.

a) Im gasförmigen Zustand, nur in den oben erwähnten Fällen i der Natur vorkommend, wird bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäur auf lösliche Chlormetalle entwickelt und kann dann an der starke Dampfbildung an feuchter Luft, an seinem erstickenden Geruche und a der Fähigkeit, blaues Lacmuspapier zu röthen, ohne es zu bleicher endlich an der Eigenschaft, mit Ammoniakgas (auf einen Streifen Papie geschüttetes kaustisches Ammoniak) dicke weisse Nebel zu bilden, er kannt werden. —

b) Als flüssige wasserhaltige Verbindung, Salzsäure, kann e sich darum handeln, die Reinheit desselben und die Concentration z ermitteln.

Die reine Salzsäure muss sich beim Verdampfen in einem Porzellar schälchen vollkommen ohne Rückstand verflüchtigen. Mit Wasser ve dünnt darf sie durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt werden. (Schwefe säure.) Sie darf Indigsolution nicht entfärben. (Schweflige Säure ode Chlor.) Die Anwesenheit der schwefligen Säure kann erkann werden durch eine Mischung aus jodsaurem Natron und Amylon, welch dadurch blau gefärbt wird, oder durch metall. Zink, welches Schwefe wasserstoff entwickelt, das durch Papier, mit Bleiessig befeuchtet, e kannt werden kann. — Chlor in der Salzsäure wird eine Mischun aus Jodkalium und Amylon blau färben und wird Blattgold lösen. – Würde Schwefelwasserstoff einen gelblichen Niederschlag darin hervo bringen, so enthielte die Salzsäure wahrscheinlich arsenige Säure i Lösung; ein erst rother, dann schwarzer Niederschlag könnte Blei an zeigen. Ein Gehalt von Eisen wird sich endlich durch Verdünnun mit Wasser und Zusatz von Ferrocyankalium als sogleich eintretend blaue Färbung zu erkennen geben. —

Die Concentration der Säure, d. h. ihr Gehalt an reinem Chlo wasserstoff, lässt sich bei Abwesenheit, oder Vorhandensein sehr ge ringer Mengen fremdartiger Bestandtheile aus dem specifischen Gewich (vergl. obige Tabelle) ziemlich leicht ermitteln. Oder es wird die Säur mit salpetersaurem Silberoxyd vollständig ausgefällt, die erhaltene Meng von Chlorsilber durch Wägung ermittelt und daraus der Gehalt a HCl berechnet. — Ein zweiter Theil der Säure wird zur Trockne ve dampft, der etwaige Rückstand in Wasser gelöst, abermals mit Silbe lösung geprüft, und im Falle Chlornatrium oder andere Chlormetalle zu

Erhöhung des specifischen Gewichtes betrügerischerweise derselben beigemischt worden sind, deren Salzsäureäquivalent von dem oben gefundenen abgezogen. —

Nebst dem salpetersauren Silberoxyd, welches mit der Salzsäure und löslichen Chlormetallen einen weissen, beim Schütteln zu käsigen Flocken sich vereinigenden, in Säuren nicht, wohl aber in Ammoniak löslichen, am Licht sich violett färbenden Niederschlag erzeugt, können als Reagentien auf Salzsäure und lösliche Chlormetalle noch angewendet werden:

Salpetersaures Quecksilberoxydul; es erzeugt einen reichlichen, weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür:



$$ClH + Hg_2O, NO_5 = Hg_2Cl + HO, NO_5.$$

Essigsaures Bleioxyd gibt in nicht zu verdünnten Lösungen einen weissen, in vielem, namentlich warmem Wasser löslichen, bei nicht zu starker Verdünnung beim Erkalten krystallisirt sich wieder ausscheidenden Niederschlag $ClH + PbO, \overline{A} = PbCl + \overline{A}, HO$.

5) Verbindungen des Chlors mit den übrigen Elementen, namentlich den Metallen.

Die Nachweisung des Chlors geschieht in diesen Fällen ganz wie die der Salzsäure. Die löslichen Chlormetalle geben mit Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzlösungen dieselben Fällungen, wie die freie Salzsäure. Die Entscheidung, ob die Salzsäure frei oder gebunden, d. h. als Chlormetall zugegen ist, liegt dann theils in der Reaction der Flüssigkeit, theils in dem Verbleiben fester Rückstände beim Verdampfen, theils in der Fähigkeit, auf Zusatz von Manganhyperoxyd oder chromsaurem Kali freies Chlor zu entwickeln. —

In den in Wasser unlöslichen Chlormetallen, Chlorsilber und Quecksilberchlorür (Kalomel), kann der Chlorgehalt durch Schmelzen oder Glühen derselben mit kohlensaurem Natronkali, Auslaugen des Rückstandes mit Wasser und Zusatz von Salpetersäure und salpetersaurem Silber erkannt werden.

In den chlorsauren und überchlorsauren Salzen kann das Chlor erst nach dem Schmelzen derselben, wobei sie zu Chlormetallen werden, durch Silberlösung erkannt werden.

Organische Stoffe, welche Chlor als Substitut für Wasserstoff enthalten, müssen ebenfalls, und zwar durch Glühen mit Alkalien oder Kalk (am besten in hohen Glasröhren) zersetzt werden; man laugt dann die geglühte Masse mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und prüft mit Silberlösung.

Die quantitative Bestimmung des Chlors in Verbindungen §. 182.
geschieht meistens als Chlorsilber entweder durch Titrirung mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalte ($^1/_{10}$ Atom Silber im Liter

= 0,0035 Chlor pro Cub.-C.); oder durch Fällung, Auswaschen und Wiegen des gebildeten Chlorsilbers.

100 Gewichtstheile Chlorsilber entsprechen 24,73 Chlor oder 25,43 Chlorwasserstoff oder 52,61 Chlorsäure u. s. w.

Oder sie geschieht durch Titrirung mit einer Lösung von ganz reinem salpetersauren Quecksilberoxyd bei Anwesenheit von Harnstoff (Liebig) oder Ferridcyankalium (Mohr). Diese Titrirmethode beruht darauf, dass salpetersaures Quecksilberoxyd, nicht aber Quecksilberchlorid, Harnstoff fällt, dass ersteres aber durch lösliche Chlormetalle in Quecksilberchlorid umgewandelt wird, welches den Harnstoff (oder das Ferridcyankalium nach Mohr) nicht fällt, dass also die Titrirflüssigkeit so lange ohne Reaction bleibt, bis alles Chlormetall sich mit dem Quecksilbersalz in Quecksilberchlorid umgesetzt hat. Der Eintritt der weissen Fällung bei Harnstoffzusatz, oder der grüngelben bei Anwesenheit von Ferridcyankalium zeigt das Ende des Titrirverfahrens an.

Aus der verbrauchten Quecksilberlösung wird der Chlor- oder Chlormetallgehalt durch einfache Rechnung gefunden. — Enthält z. B. die salpetersaure Quecksilberoxydlösung im Liter 17,06 Grm. metallisches Quecksilber, so zeigt jeder verbrauchte Cub.-C. derselben 0,006 Grm. Chlor oder 0,0062 Salzsäure oder 0,010 Kochsalz an. —

Chlorimetrie.

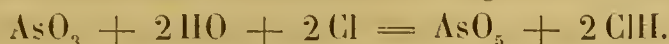
§. 183. Die Bestimmung des freien Chlors im Chlorwasser, oder des in den unterchlorigsauren Salzen enthaltenen, bei deren Anwendung in Wirksamkeit kommenden Chlors begründet analytische Methoden, die unter dem Namen Chlorimetrie bekannt sind.

Dieselben basiren sich auf die oxydirenden Wirkungen Chlor enthaltender Flüssigkeiten und auf die in Folge dessen erfolgenden Umwandlungen niederer Oxydationsstufen hinzugebrachter Stoffe, wie arsenige Säure, Eisenoxydul u. s. w., in höhere, also Arsensäure, Eisenoxyd; oder auf die Zersetzung, welche freies Chlor in einer Lösung von Jodkalium hervorbringt, oder auf die Umwandlung, welche unterschwefelige Säure durch freies Chlor in Schwefelsäure erleidet. — Die betreffenden Bestimmungen geschehen theils durch Titrirung, theils durch die Waage, und die Ergebnisse werden entweder in chlorimetrischen Graden, oder in Volum- oder Gewichtsprocenten ausgedrückt.

Bei der Ausführung dieser Methoden werden in der Regel 10 Grm. Chlorkalk abgewogen, mit Wasser zu einer dünnen Milch zerrieben und hierauf mit so viel Wasser verdünnt, dass das Gesammtvolum der Lösung 1000 Cub.-C., d. h. ein Liter betrage. —

Andererseits werden 4,43 Grm. reiner arseniger Säure (nach der Gay-Lussac'schen Methode) in 32,0 Grm. Salzsäure und so viel Wasser

elöst, dass ebenfalls 1 Liter Flüssigkeit erhalten wird. Indem man nun ı 10 Cub.-C. letzterer Arsenlösung, die mit etwas Indigolösung gefärbt ird, aus einer Bürette allmählig so viel von der Chlorkalklösung zufliessen sst, bis die Flüssigkeit gerade anfängt, entfärbt zu werden, dann aberıals einen Tropfen Indiglösung zusetzt und so viel Chlorkalklösung, bis ie Flüssigkeit ganz entfärbt ist, hat man die nöthigen Zahlen für die erechnung, indem 2 Aequivalente Chlor ein Aequivalent AsO_3 in AsO_5 ımwandeln und erst nach deren Umwandlung auf den Indigo wirken.



$$AsO_3 + 2HO + 2Cl = AsO_5 + 2ClH.$$

Da nun 10 Cub.-C. obiger Normalarsenlösung 0,044 Grm. AsO_3 ıthalten, so wird für jede verbrauchte Menge der Chlorkalklösung der ehalt an Chlor ermittelt, wenn man dieselbe vergleicht mit dem Wirıngsvermögen einer Auflösung von 1 Liter Chlorgas in 1 Liter deillirten Wassers bei 0° und 0,760^{mm} Barometerstand. Da diese Lösung luivalent ist der Normalarsenlösung, indem 1 Liter derselben gerade Liter obiger Arsenlösung zu zersetzen vermag, so ist es klar, dass, enn von einer anderen Flüssigkeit, die wirksames Chlor enthält, nur ılb so viel nöthig ist, dieselbe noch einmal so viel Chlor enthalten üsste; sowie umgekehrt, wenn noch einmal so viel Volumtheile nöthig nd, dass dieselbe nur halb so viel Chlor enthalte u. s. w.

Hätte man daher z. B. 50 Cub.-C. der Chlorkalklösung zur Erelung des Endresultates verbraucht, so ist

$$1000 \times \frac{10}{50} = 200$$

h. in 50 Cub.-C. sind 10 Cub.-C. Chlorgas und in 1000 Cub.-C. oder ən abgewogenen 10 Grm. Chlorkalk 200 Cub.-C. wirksames Chlor dem olumen nach enthalten. —

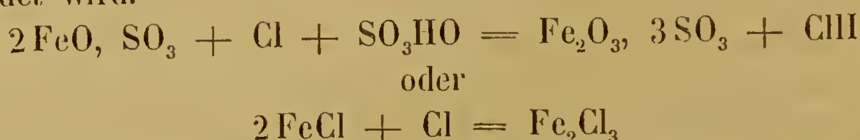
Diese Gay-Lussac'sche Methode ist verschieden modificirt worden. ı hat z. B. **Penot** anstatt der sauren Lösung der arsenigen Säure ne alkalische Lösung von 4,43 Grm. derselben in 13 Grm. kohlenuren Natrons und Wasser vorgeschlagen. Anstatt der Färbung der ösung durch Indig wendet er Jodkaliumstärkepapier an, welches, mit nzelnen Tropfen der Lösung geprüft, durch sein beginnendes Blauerden den beginnenden Chlorüberschuss ankündigt, oder wenn umkehrt die Alkalilösung in den Chlorkalk titrirt wird, durch das Verhwinden des Blauwerdens die allmählige Zersetzung sämmtlichen hlorkalks bemerklich macht. Die Penot'sche Lösung muss gegen Luftnwirkung möglichst geschützt aufbewahrt werden.

Mohr hat dieses Penot'sche Verfahren dadurch noch genauer zu achen gesucht, dass er nach der durch das Jodkaliumstärkmehl-Papier ıgekündigten Beendigung der Zersetzung dünnen Stärkekleister zusetzt ıd den etwaigen Ueberschuss der alkalischen Arsenlösung durch titrirte

Jodlösung zurücktitrirt, d. h. von dieser so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit blau wird (vergl. später titrirte Jodlösung). Mohrs Arsenlösung wird bereitet, indem 4,95 Grm. AsO_3 und 10 Grm. Natron bicarbon. mit der nöthigen Menge Wasser gekocht, und die erhaltene Lösung auf 1000 Cub.-C. gebracht wird. Doch muss diese Lösung öfter mittelst normaler Jodlösung controlirt werden, weil sie durch Einwirkung der Luft sich ändert. —

Wie die arsenige Säure, so kann nach den Versuchen Gay-Lussac's auch das Ferrocyankalium und Quecksilberoxydul angewendet werden. Ersteres wird zu Ferridcyankalium und wirkt dann nicht mehr fällend auf Eisenoxydsalze, letzteres wird zuerst zu Quecksilberchlorür und schliesslich zu Quecksilberchlorid und ist als solches löslich.

Graham hat auf die Umwandlung des schwefelsauren Eisenoxyduls oder auch des Eisenchlorürs in schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid eine Methode der Chlorimetrie gegründet, die ebenfalls häufig angewendet wird.



$$2FeO, SO_3 + Cl + SO_3HO = Fe_2O_3, 3SO_3 + ClH$$

oder

$$2FeCl + Cl = Fe_2Cl_3$$

Um zu diesem Behufe ein schwefelsaures Eisenoxydul von constanter Zusammensetzung zu erhalten, wird reines, rostfreies Eisen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die noch warme Lösung in Weingeist filtrirt. Der erhaltene Niederschlag (Grahams Eisenvitriol genannt) ist $FeO, SO_3 + 7aq.$ und wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Weingeist getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt. 0,784 Grm desselben verlangen 0,1 Grm. Chlor.

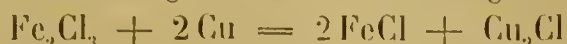
Auch eine genau titrirte Eisenchlorürlösung, z. B. 0,6335 Grm Claviersaitendraht (= 0,6316 Fe) in Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 200 Cub.-C. Lösung gebracht, ist anwendbar. 50 Cub.-C. dieser Lösung entsprechen 0,1 Grm. Chlor. —

Bei der Ausführung lässt man so lange von der obenerwähnten Chlorkalklösung einfliessen, bis eine Probe der sauren Flüssigkeit Ferridcyankaliumlösung nicht mehr blau färbt. Das Ferridcyankalium kann dabei zweckmässig in einzelne Tropfen auf einem weissen Porzellanteller zertheilt werden. —

Hätte man z. B. 25 Cub.-C. obiger Chlorkalklösung für eine Lösung von 0,784 Grm. obigen Eisenvitriols, oder 50 Cub.-C. der Eisenchlorürlösung verbraucht, so würden diese 0,1 Grm. wirksames Chlor enthalten mithin 1000 Cub.-C. = 10 Grm. Chlorkalk: 2,0 Grm. (50 : 0,1 = 1000 : x. x = 2,0) oder 100 Grm. Chlorkalk 20 %. —

Nach Runge kann man auch den Chlorgehalt dadurch ermitteln dass man zu einer abgemessenen Menge der Chlorkalklösung eine beliebige

berschüssige Menge reinen Eisenvitriols oder Eisenchlorürs und Salzsäure ingt, in die Mischung ein vorher gewogenes Kupferblech legt und bei bschluss der Luft kocht. Der Gewichtsverlust des Kupferblechs ist oportional der vorhanden gewesenen Chlormenge.



$$Fe_2Cl_3 + 2Cu = 2FeCl + Cu_2Cl$$

Demnach 63,36 : 35,46 = Verlust des Kupferblechs : x.
(= Cu_2) (= Cl)

Die Bunsen'sche Bestimmungsmethode beruht auf der Ausscheidung n 1 Aequivalent Jod aus einer kein überschüssiges Jod und keine Jodure enthaltenden Jodkaliumlösung durch 1 Aequivalent freies Chlor. —

Man bringt zu 10 Cub.-C. der obigen Chlorkalklösung 6 Cub.-C. ner reinen Jodkaliumlösung, welche in 100 Cub.-C. 10 Grm. Jodkalium thält, verdünnt mit etwa der 10fachen Menge Wasser, setzt etwas lzsäure zu und bestimmt das freigewordene Jod mittelst einer Lösung n schwefliger Säure in Wasser. (Vergl. quantit. Bestimmung des eien Jod.)

Brom = Br = 80.

Das **Brom** wurde 1826 von Balard in Montpellier bei der Unter- §. 184.
chung des Meerwassers entdeckt.

Es findet sich nicht blos im Meerwasser, sondern auch in allen ochsalzhaltigen Quellen, namentlich den sogenannten Soolquellen (Kreuzch), in geringen Quantitäten; ferner in vielen Steinsalzsorten. In der egel ist es darin in Verbindung mit Magnesium und bleibt vermöge iner leichten Löslichkeit in den Mutterlaugen beim Abdampfen neben dverbindungen in Lösung, wo es dann wahrscheinlich die Heilwirungen dieser Mutterlaugen und ihrer Extracte, sowie des daraus geonnenen Badesalzes mit begründet. —

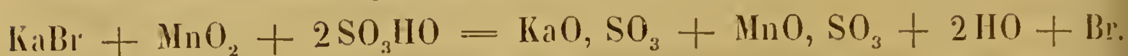
Endlich hat man das Brom auch im Chilisalpeter und in Verbinng mit Silber in Mexiko und Chili als natürliches Chlor-Brom-Silber funden.

Man stellt das Brom aus den Mutterlaugen des Meerwassers, der §. 185.
linen und der Varec-Sodafabriken dar, indem man 1) nach Auskryallisiren des grösseren Theiles der Chlorverbindungen den Rückstand it Chlorgas behandelt und die dadurch von freiem Brom gelb sich rbende Mutterlauge mit Aether schüttelt, welcher das Brom aufnimmt. em Aether entzieht man dasselbe dann wieder durch wässriges Kali. - Oder man setzt 2) der Mutterlauge Braunstein und Schwefelsäure , und zwar nur so viel, dass neben Brom wenig oder kein freies hlor auftritt, was durch einen Versuch im Kleinen erst ermittelt wird.

3) Oder man erwärmt die Mutterlauge bei einer 120° C. nicht übersteigenden Temperatur mit verdünnter Schwefelsäure, wobei Salzsäure aus den Chlormetallen entweicht, und setzt später zur Isolirung des Broms dem Destillationsrückstande noch Braunstein zu. — Da hierbei stets neben freiem Brom auch Verbindungen desselben mit Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff (Bromoform) überdestilliren, so wird es noch einmal durch Schütteln mit Kalihydratlösung von diesen letzteren getrennt, eingedampft und geschmolzen, und das gebildete Bromkalium erst definitiv durch Schwefelsäure und Braunstein zerlegt.



$$MgBr + Cl = MgCl + Br.$$



$$KaBr + MnO_2 + 2\,SO_3HO = KaO, SO_3 + MnO, SO_3 + 2\,HO + Br.$$

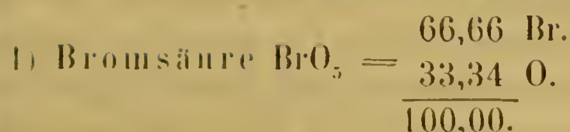
Da bei allen diesen Darstellungsmethoden das Brom etwas Chlor und — da Jod in der Regel neben demselben vorkommt — auch Jod enthalten kann, so ist es nicht selten Aufgabe, dasselbe darauf zu prüfen und es davon zu befreien.

Zu diesem Behufe bindet man dasselbe an Baryum, indem man mit Barythydrat schüttelt, eindampft und das erhaltene Salzgemisch aus Brombaryum und bromsaurem Baryt schmilzt. Es entsteht dabei Brombaryum, und falls Chlor und Jod in demselben gelöst waren, gleichzeitig Chlor- und Jodbaryum. Durch Behandlung mit Alkohol löst sich blos Brom- und Jodbaryum, während Chlorbaryum unlöslich bleibt. In dem Gemenge von Jod- und Brombaryum erkennt man dann leicht durch Chlor und Amylon das Jod und trennt beide durch nochmalige, und zwar fractionirte Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure. Das zuerst mit wenig Braunstein und Schwefelsäure Abdestillirende enthält das Jod, später auf erneuten Zusatz von Braunstein und Schwefelsäure geht reines Brom über, welches, um seine Verdampfung zu verhüten, unter Wasser oder Schwefelsäure aufgefangen wird. —

§. 186. Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine braunrothe, etwas dickflüssige Flüssigkeit von 2,966 specifischem Gewicht, die bei — 7° zu einer festen, bleigrauen Masse erstarrt. Es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und besitzt einen unangenehmen Geruch (daher der Name von *βρῶμος*, Gestank); bei + 58° C. (Andrews) bis + 63° C. (Pierre) siedet es und verwandelt sich in einen rothen, der Untersalpetersäure ähnlichen Dampf von 5,393 specifischem Gewicht, in welchem kohlenstoffhaltige Substanzen, z. B. eine brennende Kerze, mit grünlicher Flamme kurze Zeit brennen und dann erlöschen.

Mit vielen Metallen verbindet sich dasselbe ähnlich dem Chlor bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. Es löst sich in geringer Menge in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. Mit Wasser bildet es bei 0° eine feste, krystallisirbare, dem Chlorhydrat ähnliche Verbindung. —

Verbindungen mit Sauerstoff.



1) Bromsäure $BrO_5 = \frac{\begin{array}{r}66{,}66\ Br.\\ 33{,}34\ O.\end{array}}{100{,}00.}$ §. 187.

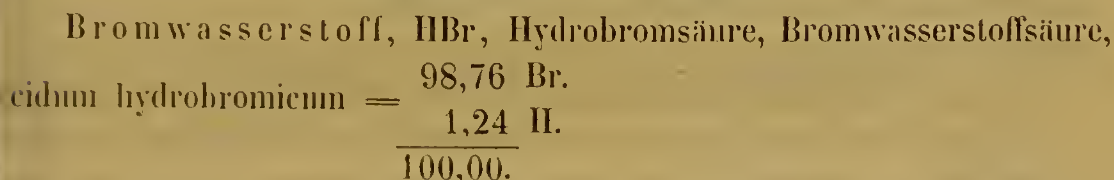
ie entsteht in derselben Weise, wie die Chlorsäure, wenn 6 Aeq. Brom nd 6 Aeq. Alkalihydrat auf einander wirken. Ausserdem auch bei der Zer-etzung von Bromchlorid ($BrCl_5$) mit Wasser: $BrCl_5 + 5\,HO = BrO_5 + 5\,HCl$.

Dargestellt wird dieselbe aus bromsaurem Baryt mittelst Schwefel-äure und im Vacuum concentrirt, da sie sich bei höheren Temperatu-en leicht in Brom und Sauerstoff spaltet.

Im wasserfreien Zustande ist sie noch nicht dargestellt worden. ie oxydirt viele organische Stoffe, z. B. Alkohol, sehr energisch und wird urch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w. zu Brom desoxydirt.

2) Eine unterbromige Säure BrO will Balard unter ähnlichen mständen und von ähnlichen Eigenschaften, wie die unterchlorige Säure rhalten haben.

Verbindung mit Wasserstoff.



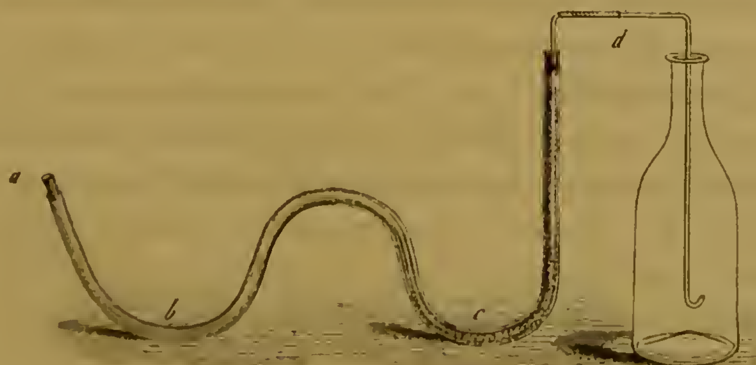
Bromwasserstoff, HBr, Hydrobromsäure, Bromwasserstoffsäure, cidum hydrobromicum $= \frac{\begin{array}{r}98{,}76\ Br.\\ 1{,}24\ H.\end{array}}{100{,}00.}$ §. 188.

Da Bromwasserstoff und Jodwasserstoff durch concentrirte Schwe-elsäure sich leicht in schweflige Säure, Wasser und Brom zersetzen ($HBr + SO_3, HO = Br + SO_2 + 2\,HO$), so können dieselben na-entlich bei höherer Temperatur nicht analog der Chlorwasserstoffsäure rhalten werden.

Um den Bromwasserstoff daher als wasserfreies Gas darzustellen, uss man eine Verbindung des Broms mit Phosphor ($P\,Br_3$) durch enig Wasser zersetzen.

In den Apparat (Fig. 41) bringt man grob gestossenes, feuchtes

Fig. 41.



Bromwasserstoff-Entwickelung.

Glas, untermengt mit granulirtem Phosphor. Man giesst hierauf bei *a* etwas flüssiges Brom ein und verschliesst die Oeffnung mit einem gut passenden Kork. Erwärmt man nun das bei *b* befindliche Brom gelinde, so kommt es bei *c* mit dem Phosphor und Wasser in Berührung, und bei *d* entweicht dann Bromwasserstoff, den man in leeren Flaschen oder über Quecksilber auffängt.



$$3\,Br + P + 3\,HO = PO_3 + 3\,(HBr).$$

Wässrige Bromwasserstoffsäure kann man durch Auffangen des entweichenden Gases in Wassen, oder noch leichter durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Mischung von Wasser und Brom erhalten. Schwefel scheidet sich dabei ab.



$$Br + HO + HS = HBr + HO + S.$$

Als Gas gleicht es dem Chlorwasserstoff: es raucht an feuchter Luft, hat 2,731 spec. Gewicht, lässt sich zur tropfbaren Flüssigkeit verdichten, wird durch Chlor zersetzt.

Als wässrige Säure kann dieselbe mit 10 Aeq. HO bei 1,486 spec. Gewicht ohne Zersetzung destillirt werden. Sie vermag noch 3 weitere Aequivalente Brom aufzulösen. Durch freien Zutritt der Luft wird nach längerer Zeit ein Theil derselben zersetzt ($HBr + O = HO + Br$).

Verbindung mit Chlor. (Wahrscheinlich $BrCl_5$.)

§. 189. Chlorbrom entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Chlorgas auf Brom. Flüchtige rothbraune, in kaltem Wasser ohne Zersetzung lösliche, bei niederen Temperaturen ein krystallinisches Hydrat bildende Flüssigkeit, die in der Photographie und als Bestandtheil der Landolfi'schen Aetzpaste in der Chirurgie Anwendung findet.

Die Verbindungen des Broms mit den Metallen entsprechen vollkommen denen des Chlors und heissen Bromüre und Bromide, früher bromwasserstoffsaure Oxydule und Oxyde.

Analytische Erkennung des Broms und seiner Verbindungen.

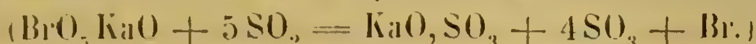
§. 190. 1) Im freien Zustande ist das Brom durch seine oben angegebenen Eigenschaften sowohl im flüssigen, als dampfförmigen Zustande leicht erkennbar. Dazu kommt noch die Fähigkeit desselben, Pflanzenfarbstoffe in ähnlicher Weise wie Chlor zu zerstören, und endlich eine specifische Reaction auf Amylon. Es bildet nämlich mit feuchtem, oder besser noch mit gekochtem (hydratisirtem) Stärkmehl eine intensiv orangefarbene Verbindung. Doch kommt die richtige Färbung, namentlich bei kleinen Mengen von Brom, erst nach einiger Zeit zum Vorschein und verschwindet dann allmählig wieder.

2) Bromsäure und ihre Salze kommen wohl nur höchst selten zur Untersuchung. Zu ihrer Erkennung können dann dienen:

a) Die Salze werden durch Glühen oder Schmelzen zu Brommetal-
l und geben dann die Reactionen dieser.

b) Mit Kohle oder Cyankalium erhitzt detoniren sie.

c) Durch schweflige Säure wird unter Bildung schwefelsaurer Salze
om frei, welches dann durch Amylon erkannt werden kann.



$$(BrO_5 KaO + 5 SO_2 = KaO, SO_3 + 4 SO_3 + Br.)$$

d) Freie Bromsäure wird auch noch durch Schwefelwasserstoff und
m Kochen mit concentrirter Schwefelsäure zu Brom reducirt.

3) Bromwasserstoffsäure und in Wasser lösliche Brom-
talle.

Letztere kommen am häufigsten, insbesondere bei der Untersuchung
n Mineralwässern, Soolquellen, Mutterlaugen dieser letzteren u. s. w.
r Untersuchung.

Da in diesen Fällen das Brom meistens in der Form sehr leicht
licher Salze und in nur geringen Mengen zugegen ist, so ist ein star-
s Eindampfen und Benutzung der letzten Antheile von Flüssigkeit in
r Regel nöthig zur Nachweisung desselben.

Man versetzt dann die so concentrirte Flüssigkeit vorsichtig mit
lorwasser und beobachtet, ob sie sich gelb färbt. Ist dieses der Fall,
schüttelt man mit Aether; dieser nimmt das freigewordene Brom auf
d kann nach kurzem Stehen von der übrigen Flüssigkeit durch De-
ntiren getrennt werden. Schüttelt man hierauf die Aetherlösung mit
ustischem Kali oder Natron, so wird der Aether entfärbt; die Natron-
er Kalilösung abgedampft, geschmolzen, in Wasser gelöst und mit
aunstein und Schwefelsäure erwärmt, bildet dann rothe Bromdämpfe.
ingt man in diese ein mit feuchtem Amylon bedecktes Papierstreif-
en, so färbt es sich lebhaft orangegelb.

Reine, wässrige Lösungen von Brommetallen geben ausserdem noch:

a) mit salpetersaurem Silberoxyd eine gelblichweisse, käsige, in Salpe-
säure unlösliche, in Ammoniak schwer lösliche Fällung von Bromsilber.

b) mit concentrirter warmer Salpetersäure freies, die Flüssigkeit
lb färbendes Brom.

In Wasser unlösliche Brommetalle, z. B. Bromsilber, Queck-
berbromür u. s. w., werden in derselben Weise, wie die unlöslichen
lormetalle, mit Alkalien geschmolzen, und der in Wasser lösliche Theil
s Geschmolzenen wird dann auf Brom geprüft.

Die quantitative Bestimmung des Broms geschieht meistens §. 191.
der Form von Bromsilber:



$$100 \; AgBr = 42{,}03 \; Br.$$

ler nach Fehling*) durch vergleichende Schätzung der gelben Färbung,

*) Fehling, Journ. für prakt. Chemie XLV. 269.

die Chlorwasser in den Lösungen der auf Brom zu untersuchenden Flüssigkeiten erzeugt, mit ebensolchen Lösungen von gekanntem Bromgehalte; oder nach Figuier*) mittelst einer titrirten Auflösung von Chlor in Wasser, welche so lange zugefügt wird, bis nach dem Erwärmen keine gelbe Färbung mehr entsteht.

Die Bestimmung des Broms neben Chlor, z. B. in Mutterlaugen von Mineralwässern, kann durch partielle Ausfällung mit Silberlösung, wobei zuerst Brom in Verbindung mit Silber niederfällt, weshalb alles Brom neben wenig Chlor in dem Niederschlag enthalten ist, wesentlich erleichtert werden. Der erhaltene getrocknete, geschmolzene und gewogene Niederschlag wird dann im schmelzenden Zustande mit Chlorgas behandelt. Er geht dadurch unter Ausscheidung alles Broms in reines Chlorsilber über. Die Gewichtsdifferenz, mit der Differenz der Aequivalentzahlen des Brom- und Chlorsilbers in Berechnung gebracht, ergibt die Quantität Brom in der angewendeten Menge der Mutterlauge.

Da diese Bestimmungsmethode ziemlich zeitraubend und lästig ist, so hat Mohr (Ann. d. Ch. u. Ph. 93. 76) die Anwendung einer titrirten in ihrem Gehalte an Silber genau bekannten Lösung vorgeschlagen. Der Silberniederschlag wird genau gewogen und mit der Menge der verbrauchten Silbermenge, die auf Chlorsilber berechnet wird, verglichen, das Gewicht, um wie viel derselbe mehr wiegt, als der berechneten Menge entspricht, mit 1,796 multiplicirt, entspricht der Menge des Brom in Grammen.

In gleicher Weise kann auch der Chlorgehalt durch Multiplication mit 0,796 gefunden werden.

Endlich kann auch nach Mohr das Brom durch Zusatz von Braunstein und Schwefelsäure frei gemacht, überdestillirt, in Ammoniak aufgefangen und nach Ansäuerung mit Salpetersäure durch titrirte salpetersaure Silberlösung unter Zusatz von chromsaurem Kali austitrirt, gewogen und mit dem Gewicht von Chlorsilber, welches dieser Silberlösung entsprochen hätte, verglichen werden. —

Die quantitative Bestimmung freien Broms kann ganz in derselben Weise, wie die des freien Chlors geschehen. —

Jod. J. = 127.

§. 192. Das Jod wurde 1811 von Courtois in Paris in einer aus Seepflanzen bereiteten Soda zuerst beobachtet, von Gay Lussac näher untersucht und wegen seiner Fähigkeit, bei höheren Temperaturen veilchenblaue (ἰώδης) Dämpfe zu bilden, mit diesem Namen belegt.

*) Figuier, Ann. d. chim et de Phys. XXXIII, 303.

Es findet sich in der Natur nie frei, sondern gleich dem Chlor und rom, und meist in Begleitung dieser, in der Form von Jodmetallen. odmagnesium, Jodkalium, Jodnatrium, Jodsilber.)

Es ist ein Bestandtheil des Meerwassers und vieler Mineral- und oolquellen (Krankenheil bei Tölz, Hall, Luhatschowitz und Nezdenitz in estreich und Mähren, Marienbad in Böhmen, Heilbrunn in Bayern, Chelnham, Nantwich in England, Wildegg in der Schweiz u. s. w.); man hat als Jodsilber in Mexiko und als Jodzink gefunden. Endlich findet es ch in dem Chilisalpeter zum Theil als jodsaures Natron; im Steinsalz, manchen Steinkohlen, Thonschiefern, in Kalksteinen und Dolomiten.

Chatin will das Jod nicht nur in sehr vielen Quell-, Brunnen- nd Flusswässern, sondern auch in der Luft, und zwar namentlich in r Nähe des Meeres nachgewiesen haben. Die Luft in Paris enthält ach Chatin in 4000 Litre etwa $^{1}/_{500}$ Milligramm. In dem Trinkwasr solcher Gegenden, wo Kropf und Cretinismus einheimisch sind, soll ach Chatin das Jod fast ganz fehlen, so namentlich in der Nähe der pen. — Negative Resultate von Martin, Lohmeyer, Luca und Macadam.

Man hat endlich dasselbe in vielen Pflanzen und Thieren des eeres, aber auch in vielen Land- und Süsswasserpflanzen und daraus reiteten Nahrungs- und Genussmitteln aufgefunden, und nach Grange ll es nebst Brom auch im Menschenharne beständig vorhanden sein. ie meisten dieser Angaben sind jedoch noch sehr zweifelhaft.

Die Anwesenheit von Jod in verschiedenen Arten von Fucus, Laminria, Chorda, Halidrys, Gelidium, Ulva, Sphaerococcus, Phyllophora, hodomenia, Padinia, Gigartina, ferner im Leberthran, im Iulus foetidisnus, Spongia marina, Gorgonia, Doris, Venus, Sepia u. s. w. ist durch elfache, übereinstimmende Versuche constatirt.

Zur Darstellung von Jod dienen entweder Mutterlaugen von Soolen, ler die durch Verbrennen von Seegewächsen erhaltene Asche (Varec). §. 193.

1) Da die obengenannten Jodverbindungen stets nur in äusserst ringen Mengen neben grösseren Quantitäten anderer Salze darin vornden sind, so entfernt man zuerst den grössten Theil der schwer löslichen Salze durch Abdampfen und Krystallisiren. Man kocht dann die Mutterlauge zur Zersetzung der im Varec meistens vorhannen Schwefelverbindungen u. s. w. mit wenig überschüssiger Schwefelure ein, lässt sie durch ruhiges Stehen sich klären und leitet nun hlorgas ein, bis alles Jodmetall dadurch zersetzt ist.

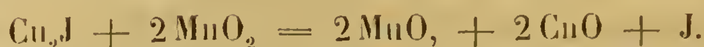


$$MgJ + Cl = MgCl = J.$$

Das Jod scheidet sich dabei aus und wird nach dem Abpressen nd Trocknen durch Sublimation in thönernen Retorten gereinigt.

2) Manchmal benutzt man auch die Fähigkeit des Kupfers, mit Jod n schwer lösliches Kupferjodür zu bilden, zur Ausscheidung. Man fügt

dann den Mutterlaugen Kupfervitriol und schweflige Säure, oder ein Mischung aus Eisenvitriol und Kupfervitriol (schwefelsaurem Eisenoxy dul und schwefelsaurem Kupferoxyd) bei, filtrirt den aus Kupferjodü bestehenden Niederschlag ab und glüht ihn nach dem Trocknen m Braunstein.



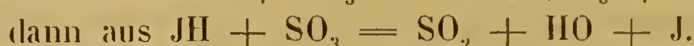
$$Cu_2J + 2\,MnO_2 = 2\,MnO, + 2\,CuO + J.$$

3) Auch durch Erhitzen löslicher Jodmetalle mit Braunstein un Schwefelsäure wird Jod in gleicher Weise frei, wie Chlor aus den Chlo metallen.

4) Lösliche Jodmetalle geben mit concentrirter Schwefelsäure e wärmt: schwefelsaure Salze, schweflige Säure und freies Jod.

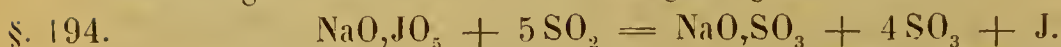


Es entsteht zuerst aus $NaJ + SO_3HO = NaO,SO_3 + JH.$,



dann aus $JH + SO_3 = SO_2 + HO + J.$

5) Aus dem jodsauren Natron des Chilisalpeters, welcher etwa 1,7 ⁰ Jod im rohen Zustande enthält, kann das Jod durch Einleiten vo schwefliger Säure in die Mutterlauge abgeschieden werden.



§. 194. $NaO,JO_5 + 5\,SO_2 = NaO,SO_3 + 4\,SO_3 + J.$

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und stellt graphi ähnliche, fast metallglänzende Schuppen oder Krystallfragmente dar. I kann sowohl durch langsame Sublimation, als auch durch Krystallis tion auf nassem Wege (aus Jodwasserstoffsäure durch Zutritt der Luf in rhombischen Tafeln oder Oktaedern erhalten werden. Es verdunst zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur und riecht widerlic Längere Zeit eingeathmet, erregt es entzündliche Affectionen und Blu spucken. Sein spec. Gew. ist bei 17° C. 4,948, bei 107° C. schmil es und bei 180° geräth es in's Kochen. Es bildet einen schwere veilchenblauen Dampf, der 8,716 Mal schwerer ist als Luft.

In Wasser löst sich nur 1/7000, reichlich löst es sich dagegen Weingeist (Tinctura Jodi) oder Aether, in Schwefelkohlenstoff, Stein Benzol oder Chloroform und zwar in letzteren mit prachtvoll violett oder rother Farbe.

Auch in Jodkaliumlösung löst sich das Jod reichlicher auf (Ka hydrojodin. jodatum) und ebenso in wässriger Jodwasserstoffsäur

Auf Pflanzenfarben hat Jod eine viel schwächere Wirkung, als Chl oder Brom; thierische und viele vegetabilische stickstoffhaltige Sto färbt es gelb bis braun, Amylon intensiv blau. (Amylum jodatu in neuerer Zeit namentlich als Syrupus Amyli jodati officinell; letzter enthält auf 1 Unze etwa 5 Gran Jod.) — Die blaue Färbung des Jo amylon verschwindet beim Erwärmen, kommt aber beim Erkalten wi der. Durch Alkalien, arsenige Säure, Zinnchlorür, ferner durch Uebe schuss von Chlor oder Brom verschwindet dieselbe dauernd.

Die Verwandtschaft des Jods zu Wasserstoff ist nicht so gross w

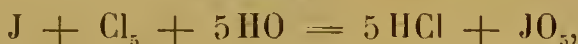
lie des Chlors, doch vermag es vielen organischen Stoffen einen Theil lesselben zu entziehen, wo es dann nicht selten für denselben substituirend eintritt. Schwefelwasserstoff wird durch Jod zersetzt in S und JH.

Mit den Metallen verbindet sich das Jod entweder bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusammenreiben, oder indem die wässrige oder weingeistige Jodlösung mit den fein zertheilten Metallen zusammengebracht vird, oder leichter noch durch Erwärmen beider.

Verbindungen des Jods mit Sauerstoff.

1) Eine Verbindung aus 1 Jod und 4 Sauerstoff unter dem Namen §. 195.
Unterjodsäure oder Jodoxyd soll nach Millon durch Einwirkung on concentrirter Schwefelsäure auf Jodsäure unter Sauerstoffentwickelung entstehen und als gelbes amorphes Pulver nach einiger Zeit sich usscheiden.

2) Jodsäure $JO_5 = \begin{array}{r} 76{,}04\ J. \\ \underline{23{,}96\ O.} \\ 100{,}00, \end{array}$ von Davy entdeckt, bildet sich unter ähnlichen Bedingungen wie Chlorsäure, bei der Einwirkung von Jod auf Alkalihydrate in der Wärme; ferner bei der gegenseitigen Einwirkung von Jod und Chlor auf Wasser:



$$J + Cl_5 + 5HO = 5HCl + JO_5,$$

oder durch Oxydation des Jods mittelst starker erwärmter Salpetersäure, oder besser noch mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali.



$$KaO, ClO_5 + NO_5 + J = KaO, JO_5 + Cl + NO_5.$$

Behufs der Darstellung der Jodsäure bindet man dieselbe in der Regel zuerst an Baryt und zerlegt diesen sodann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.



$$BaO, JO_5 + SO_3, HO = BaO, SO_3 + JO_5, HO.$$

Oder man kocht Jod in einem langhalsigen Kolben mit 5 Theilen rauchender Salpetersäure, bis dasselbe vollkommen oxydirt ist.

Nach der ersteren Methode erhält man die Jodsäure beim Abdampfen der wässerigen Lösung nach dem Erkalten in Krystallen mit 1 Aeq. HO.

Nach der letzteren Methode in warzigen Krystallkrusten von der Zusammensetzung $3(JO_5), HO$.

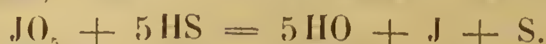
Durch vorsichtiges Erwärmen bis 170° C. kann die Jodsäure wasserfrei erhalten werden.

Bei höheren Temperaturen zersetzt sich dieselbe sowohl im freien, als im gebundenen Zustande, indem im ersteren Falle freies Jod und freier Sauerstoff, im letzteren Falle aber freier Sauerstoff und Jodmetall sich bilden.



$$NaO, JO_5 \text{ geschmolzen} = NaJ + 6O.$$

Ebenso wird dieselbe auch durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei in beiden Fällen Jod frei wird. —



$$JO_5 + 5HS = 5HO + J + S.$$

Ein Ueberschuss von HS bildet aber dann HJ + S.

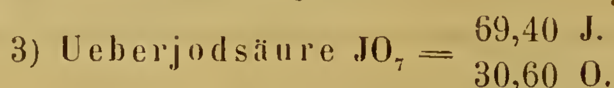
Auch mit Salzsäure zersetzt sich dieselbe, und es scheidet sich bei geringen Mengen von Salzsäure Jod aus, bei überschüssiger Salzsäure wird dagegen Chlor (wahrscheinlich durch Bildung von Wasser und Jodwasserstoff) frei.

Mit Jodwasserstoffsäure zersetzt sie sich in Wasser und Jod.

Die Jodsäure gibt auch an viele organische Stoffe, z. B. Morphium u. s. w., Sauerstoff ab, wodurch Jod frei wird.

Die Jodsäure verbindet sich mit den Basen zu neutralen Salzen mit 1 Aeq. Basis und zu basischen Salzen mit mehr als einem Aeq. Basis. Viele derselben sind schwer-, oder unlöslich in Wasser. Nur die der Alkalien sind leichter löslich.

Auch mit Säuren, z. B. Salpetersäure, Phosphorsäure, verbindet sie sich zu krystallisirbaren, meist aber bei höheren Temperaturen leicht zersetzbaren Verbindungen.



3) Ueberjodsäure $JO_7 = \begin{array}{l} 69{,}40\ J. \\ 30{,}60\ O. \\ \hline 100{,}00, \end{array}$ von Magnus und Ammermüller entdeckt, entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf eine Mischung von jodsaurem Natron mit Natronhydrat. Das sich bildende, schwer lösliche überjodsaure Natron wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und der erhaltene Niederschlag mit kochender Salpetersäure behandelt. Beim Erkalten krystallisirt AgO, JO_7, welches durch kaltes Wasser in freie Ueberjodsäure und basisches Salz zerfällt.

Oder man zersetzt das in verdünnter Salpetersäure gelöste überjodsaure Natron durch salpetersaures Bleioxyd und das niederfallende überjodsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure.

Die Ueberjodsäure krystallisirt mit 5 Aeq. HO in schiefen rhomboidischen Prismen, ist zerfliesslich, schmilzt bei 130° und zersetzt sich bei 200° C. in Sauerstoff und Jod.

Auch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure zersetzen sie.

Im wasserfreien Zustande kennt man sie noch nicht. Die Salze derselben sind meistens unlöslich in Wasser. —

4) Millon will eine Jodsauerstoffverbindung nach der Formel $J_5\,O_{19} = 4\,JO_3 + JO_7$ entdeckt haben. Sie ist noch nicht näher untersucht.

Verbindung mit Wasserstoff.

Jodwasserstoff HJ = $\begin{array}{r} 99{,}22\ J \\ 0{,}78\ H \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ Jodwasserstoffsäure, Acidum hy- §. 196.
rojodicum. Von Gay-Lussac entdeckt.

Da Jodwasserstoff und concentrirte Schwefelsäure sich gegenseitig ersetzen in Jod, schweflige Säure und Wasser:



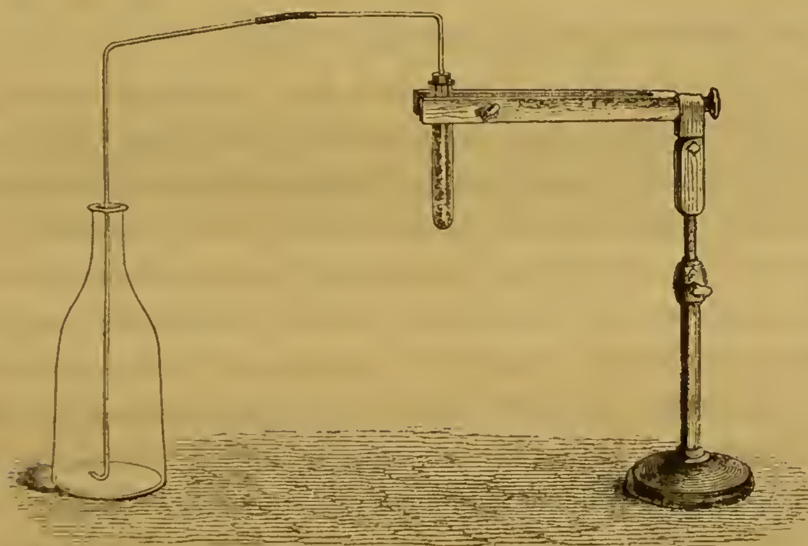
$$HJ + SO_3 = J + SO_2 + HO,$$

o kann der Jodwasserstoff ebenfalls nicht wie Chlorwasserstoff erhalten verden.

Man stellt daher Jodwasserstoff in analoger Weise wie Bromwasserstoff dar, indem man Jodphosphor und wenig Wasser auf einander wiren lässt.

In die Glasröhre (Fig. 42) bringt man abwechselnd Schichten von

Fig. 42.



Jodwasserstoff-Entwickelung.

estossenem feuchtem Glas, Jod und granulirtem Phosphor und erwärmt elind. Jodwasserstoff tritt dabei als farbloses Gas von 4,443 spec. ewicht auf und kann in einer trockenen Flasche (nicht über Queckilber, da es von demselben zersetzt wird) gesammelt werden.

Das Gas raucht an feuchter Luft gleich dem Chlorwasserstoff, wird on Wasser stark absorbirt und von Chlor und Brom unter Abscheiung von Jod zersetzt. —

Im wasserhaltigen Zustande kann die Jodwasserstoffsäure leicht rhalten werden, wenn in Wasser fein zertheiltes Jod mit einem Strome on Schwefelwasserstoff behandelt wird. Es scheidet sich Schwefel aus und nan erhält eine verdünnte wässrige Jodwasserstoffsäure. Durch abernalige Lösung von Jod in derselben und Behandlung mit Schwefelwas-

serstoff, Filtriren und Eindampfen in einer Retorte bei möglichst abgehaltener Luft kann sie so concentrirt erhalten werden, dass sie 56 % HJ enthält und ein spec. Gewicht von 1,7 besitzt.

Sie muss sehr gut verschlossen aufbewahrt werden, indem sie durch Luftzutritt sich allmählig in Wasser und freies Jod zersetzt (Bildung von Jodkrystallen), wobei sie sich braun färbt. Um letzteres zu verhüten, kann man nach Böttger etwas metallisches Kupfer zusetzen. Das sich bildende Kupferjodür ist in der übrigen Jodwasserstoffsäure unlöslich.

Salpetersäure, salpetrige und Untersalpetersäure, Chlor, Brom, Sauerstoff (Ozon?), Jodsäure, concentrirte Schwefelsäure und viele Metalle zersetzen die Jodwasserstoffsäure. Silber entwickelt Wasserstoff aus derselben; Chlorsilber zersetzt sich in Jodsilber und Chlorwasserstoff; Palladium, Gold und Platin lösen sich langsam in derselben auf.

Mit den basischen Metalloxyden liefert die Jodwasserstoffsäure, analog der Salzsäure, Haloidsalze (Jodmetalle) und Wasser; mit Hyperoxyden ausserdem auch noch freies Jod, wie die Salzsäure freies Chlor.

Verbindungen von Jod mit Chlor, Brom und Metallen.

§. 197. 1) Jodchlorür JCl, Chloruretum Jodi, soll nach Trapp in 2 Modificationen, einer flüssigen und einer festen, darstellbar sein.

Man erhält es in der flüssigen Modification durch Destillation von 1 Theil Jod mit 4 Theilen chlorsaurem Kali, wobei jodsaures und überchlorsaures Kali in der Retorte bleiben, während Jodchlorür und Sauerstoff entweichen, wovon das erstere durch Abkühlung in der Vorlage flüssig wird; oder indem man nach Bunsen Jod mit concentrirtem Königswasser behandelt, die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether schüttelt, den Aether mit Wasser wäscht und schliesslich verdunsten lässt, wobei das Chlorjod zurückbleibt.

Die feste Modification will Trapp*) durch Einleiten eines raschen Stromes von trocknem Chlor in Joddampf in der Vorlage in grossen hyazinthrothen, durchsichtigen Prismen und Tafeln erhalten haben.

Das flüssige Chlorjod, in der Photographie vielfach in Anwendung, ist eine rothbraune, ölige Flüssigkeit von heftigem, reizendem Geruch, färbt die Haut unter starkem Brennen dunkelgelb, ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich damit nach einiger Zeit, ist aber leicht löslich in Weingeist und Aether. —

2) Jodchlorid JCl_3, Chloretum Jodi, entsteht, wenn trockenes Chlor im Ueberschuss zu erwärmtem trockenem Jod geleitet wird. Das Gefäss, in welchem beide sich treffen, oder eine damit verbundene Vor-

*) J. f. pr. Ch. 63, 108.

lage beschlägt sich mit einer festen, gelben, krystallinischen, an feuchter Luft stark rauchenden, mit Wasser in Salzsäure, Jod und Jodsäure sich umsetzenden Masse.

Das Jodchlorid verbindet sich mit vielen Jodmetallen zu gelben, krystallisirbaren, nach der Formel $MJ + JCl_3$ zusammengesetzten Verbindungen.

Bei höheren Temperaturgraden verliert das Jodchlorid Chlor.

Mit Brom bildet das Jod ebenfalls 2 den vorigen analoge Verbindungen, von denen aber das Bromür fest und krystallinisch und das Bromid flüssig ist.

Mit Metallen bildet das Jod Jodüre und Jodide, welche den Chlorüren und Chloriden entsprechen und theils löslich, theils unlöslich in Wasser sind.

Analytische Nachweisung und Bestimmung.

1) Freies Jod erkennt man an den oben angeführten Eigenschaften desselben. Seine Reinheit wird erkannt: an seiner vollkommenen Trockenheit, vollkommenen Verflüchtigung beim Glühen, vollständigen Löslichkeit in Weingeist und an der Abwesenheit von Chlor und Brom (vergl. weiter unten). §. 198.

Jodtinctur wird erkannt an der braunen Farbe, an der blauen Färbung beim Zusatz von Amylon und an dem Farbloswerden beim Erwärmen mit Alkalien unter Abscheidung gelber Flocken von Formyljodid.

Jodamylon wird an der Entfärbung beim Zusatz von Alkalien oder beim Kochen und im letzteren Falle an dem Wiedererscheinen der Farbe beim Erkalten erkannt.

2) Jodsäure erkennt man an der Entwickelung violetter Joddämpfe beim Erhitzen in einem Proberöhrchen, an der leichten Löslichkeit in Wasser und der Zersetzbarkeit durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure.

Jodsaure Salze an der Umwandlung in Jodmetalle beim Glühen, wobei einige selbst Jod entwickeln, und an der Fähigkeit, auf Zusatz von schwefliger Säure Stärkmehl blau zu färben. Ferner geben die löslichen jodsauren Salze der Alkalien mit salpetersaurem Silberoxyd, essigsaurem Bleioxyd und essigsaurem Baryt weisse Niederschläge, beim Glühen mit Braunstein Joddämpfe und beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Eisenvitriol ebenfalls freies Jod.

3) Jodwasserstoffsäure ist durch ihre oben beschriebenen Eigenschaften und Zersetzungen hinlänglich charakterisirt.

4) Desgleichen die Chlorverbindungen des Jods.

5) Die löslichen Jodmetalle des Kalium, Natrium und Magnesium kommen am häufigsten zur analytischen Nachweisung.

Man erkennt in solchen Fällen das Jod (natürlich nach vorheriger Concentration, im Falle es, wie in den meisten Mineralwässern, nur in geringer Menge vorhanden ist) durch folgende Reagentien:

a) Salpetersaures Silberoxyd gibt einen gelblichen, in Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak schwer löslichen Niederschlag von Jodsilber (AgJ).

b) Essigsaures Bleioxyd: gelbes, in viel heissem Wasser lösliches, daraus beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen niederfallendes Jodblei.

c) Quecksilberchlorid: gelbes, schnell scharlachroth werdendes, in überschüssigem Jodmetall sowohl, als in überschüssigem Quecksilberchlorid lösliches Quecksilberjodid.

d) Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul: braunes, langsam sich absetzendes, in Ammoniak und concentrirten Salzlösungen lösliches Palladiumjodür; Erwärmen mit wenig Salzsäure begünstigt die Abscheidung.

e) Eine Mischung aus 1½ Theilen Eisenvitriol und 1 Theil Kupfervitriol fällt schmutziggraues Kupferjodür. Ammoniak in geringer Menge begünstigt die Ausscheidung. Der getrocknete Niederschlag gibt beim Glühen mit Braunstein Joddämpfe.

f) Chlorwasser, salpetrige Säure, Untersalpetersäure, rauchende Salpetersäure machen Jod frei, die Flüssigkeit färbt sich braunroth bis gelb, und zugesetzter Stärkekleister wird tief violett. — Salpetersäure im reinen Zustande wirkt erst beim Erwärmen zersetzend und Jod frei machend. Chlorwasser muss bei geringen Mengen Jod vorsichtig angewendet werden, da ein Ueberschuss desselben farbloses, auf Amylon nicht reagirendes Chlorjod bildet. — Das durch eines der obigen Mittel freigemachte Jod kann auch durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, die sich damit intensiv violett oder roth färben, erkannt werden. —

g) Bei etwas grösseren Mengen von Jodmetallen kann auch die concentrirte Schwefelsäure, insbesondere beim Erwärmen, oder auch eine Mischung aus Schwefelsäure und Braunstein zur Entdeckung dienen, indem in beiden Fällen Jod frei wird.

Soll Jod in organischen Gemischen, z. B. im Blute, Harn u. s. w. nachgewiesen werden, so müssen etwa vorhandene Eiweissstoffe durch Coagulation oder Fällung mit Alkohol entfernt und das Filtrat unter Zusatz von wenig Kalihydrat zur Trockne verdampft und geglüht werden. Die Asche zieht man mit Weingeist aus, verdunstet die Lösung und prüft entweder den trocknen Rückstand im Glasröhrchen mit concentrirter Schwefelsäure, indem man einen mit Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen in das Gläschen hängt; oder man löst in wenig Wasser und

nacht die sub 5 angegebenen Reactionen. Oder man destillirt den Harn mit Schwefelsäure, sättigt das Destillat mit Alkali und dampft zur Trockne ein.

In Wasser unlösliche Jodmetalle schmilzt man mit kohlensaurem Natron-Kali, löst mit wässrigem Weingeist und reagirt wie oben auf die Lösung. —

Die quantitative Bestimmung des Jods kann bei Abwesenheit §. 199.
von Chlor und Brom durch Silberlösung geschehen; da aber in der Regel Chlor und Brom neben Jod vorhanden sind, so dient dazu meistens eine Lösung von Palladiumchlorür oder salpetersaurem Palladiumoxydul. Diese kann entweder als Titrirflüssigkeit angewendet und die entstehende Färbung mit der in Jodkalium-Lösungen von bekanntem Gehalt entstehenden verglichen werden; oder man fällt durch dieselbe das Jod als Palladiumjodür, trocknet, nach vorgängigem Auswaschen mit Alkohol, bei 80—90° C. und wiegt; oder man glüht und berechnet aus der Menge des Niederschlages, der nach dem Glühen reines Palladium ist, die Jodmenge. — Duflos destillirt die Jodverbindungen mit reiner Eisenchloridlösung und fängt das übergehende Jod in Jodkaliumlösung oder in einer titrirten Lösung von arsenigsaurem Natron auf.

Titrirmethoden zur Jodbestimmung haben noch angegeben: Bunsen, Streng, Kersting, Casaseca, Dupré.

Um freies Jod zu bestimmen, hat Bunsen eine Methode angegeben, die in ihrem Princip sich für eine grosse Anzahl von Fällen anwenden lässt. Dieses selbst ist aber darin begründet, dass ganz verdünnte, wässrige schweflige Säure und Jod sich zersetzen in Schwefelsäure und Jodwasserstoff,



$$SO_2 + HO + J = SO_3 + HJ,$$

während umgekehrt Jodwasserstoff durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird in Jod, schweflige Säure und Wasser. — Bunsen hat festgestellt, dass beim Zusammentreffen von Jod mit einer wässrigen schwefligen Säure von nur 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocent SO_2 die Umsetzung in SO_3 und HJ vollständig erfolgt, während bei grösserem Gehalt an SO_2 dieselbe nur unvollständig vor sich geht.

Indem man nun eine verdünnte, in ihrem Gehalte an SO_2 genau ermittelte Lösung anwendet, ergibt sich aus dem nicht zu Schwefelsäure oxydirten Antheil derselben, welcher selbst wieder durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalt ermittelt wird, die unbekannte Menge des vorhandenen freien Jods.

Man hat zu diesen Bestimmungen drei Probeflüssigkeiten nöthig:

a) eine Lösung von schwefliger Säure in Wasser.

Von dieser bereitet man am besten eine grössere Menge von 20 bis 30 Liter, indem man eine gesättigte Lösung der schwefligen Säure

in Wasser, gewonnen durch Sättigung von destillirtem Wasser mit der, wie später angegeben, zu erhaltenden und gewaschenen schwefligen Säure, mit dem 120- bis 130fachen Volum Wasser verdünnt. Diese Lösung wird am besten in einem grossen, die ganze Flüssigkeitsmenge fassenden Standgefässe, welches nach Fresenius mit einer Abflussröhre mit Hahn versehen werden kann, und zu dem die Luft durch Phosphorstücke und Kalihydrat strömt, aufbewahrt. — Die Titrestellung der verdünnten schwefligen Säure geschieht mit

b) der Jodlösung. Man trocknet chemisch reines, chlorfreies Jod bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium und wiegt eine beliebige Menge, z. B. 5 Grm. desselben, ab. Man löst diese in einer hinreichenden Menge reiner, farbloser, jodsäurefreier, daher mit Salzsäure sich nicht sogleich braun färbender, concentrirter Jodkaliumlösung und verdünnt mit so viel destillirtem Wasser, dass das Gesammtvolum 1000 C.-C. beträgt. —

Gleichgültig, ob man reines, chlorfreies Jod bei der Herstellung der Jodlösung hatte, oder nicht, es muss der Gehalt an Jod durch eine Gewichtsanalyse, oder durch eine volumetrische Analyse mit chromsaurem Kali festgestellt werden, wobei dasselbe, wie beim Chlor erwähnt wurde, auf 2 Aequiv. Chromsäure beim Kochen mit Salzsäure 3 Aequiv. Chlor entwickelt, also 3 Aequiv. Jod frei macht, oder endlich nach Mohr mit arsenigsaurem Natron bestimmt und dann etwa so verdünnt werden, dass jeder Cub.-Cent. $^{1}/_{10000}$ Aequiv. Jod in Grammen ausgedrückt enthält.

c) Als dritte Lösung dient eine reine Jodkaliumlösung aus 1 Gew.-Theil Jodkalium und 10 Gew.-Theilen Wasser bestehend. —

In jedem Falle muss durch besondere Versuche das Verhältniss zwischen der verdünnten schwefligen Säure und der Jodlösung b festgestellt werden, indem man eine abgemessene Menge der verdünnten, schwefligen Säure mit etwas flüssigem Stärkekleister versetzt und nun so lange von der Jodlösung b zutröpfelt, bis auch nach gutem Umrühren der Flüssigkeit dieselbe constant blaugefärbt erscheint. — Hätte man 100 CC. der verdünnten schwefligen Säure gehabt und 30 CC. der Jodlösung zur vollständigen Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure verbraucht, d. h. bis zum Beginn der blauen Färbung des Stärkmehlkleisters, 30 CC. aber enthielten nach Ausweis der Bestimmung der Jodlösung b 0,150 Grm. Jod, so wäre damit der gegenseitige Wirkungswerth beider Flüssigkeiten festgestellt.

Soll nun z. B. der Jodgehalt des käuflichen Jods ermittelt werden, so wägt man eine Probe desselben zwischen zwei tarirten Uhrgläsern ab, bringt dann beide Gläser in ein obige Jodkaliumlösung c enthaltendes Becherglas, wobei man auf 0,1 Grm. des Jods etwa 4—5 Cub.-Cent.

·r Jodkaliumlösung verwendet, und fügt hierauf zu der erhaltenen braun Auflösung allmählig so viel der verdünnten schwefligen Säure zu, s die braune Farbe der Lösung verschwindet. Man notirt jetzt die enge der verbrauchten schwefligen Säure. Dieselbe ist im Ueberschuss der Lösung, und muss der Ueberschuss derselben ermittelt und von ·r überhaupt zugesetzten Menge abgezogen werden. —

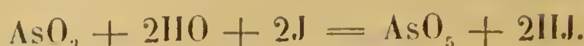
Man gibt daher jetzt etwas dünnen Stärkekleister zu und titrirt m langsam so viel der Normaljodlösung b hinzu, bis die blaue Färbung s Stärkmehls sich einzustellen beginnt. Die Anzahl der verbrauchten ıb.-Cent. der Jodlösung, berechnet auf die ihnen entsprechenden C. C. ·r schwefligen Säure, und die Menge dieser letzteren abgezogen von ·r zuerst verbrauchten Menge der schwefligen Säurelösung gibt die ıhaltspunkte zur Berechnung des Jodgehaltes der geprüften Lösung, ler mit andern Worten, der abgewogenen Jodprobe. —

Das Princip dieser Methode lässt sich, wie schon oben erwähnt urde, in einer Anzahl anderer Fälle ebenfalls anwenden, und zwar zur estimmung des freien Chlors, Broms, dann des Chlorjods und Chlorbroms, ·r chlorigsauren, unterchlorigsauren und chlorsauren Salze, des Schwe-lwasserstoffs, der chromsauren Salze, der Superoxyde des Bleies, Man-ns, Nickels, Kobalts, der Jodsäure, Vanadinsäure, Selensäure, Mangan-ure, Eisensäure, des Ozons, zur volumetrischen Trennung von Ceroxyd ıd Lanthanoxyd, zur Bestimmung des Eisenoxyduls für sich und neben isenoxyd, der arsenigen Säure und ihrer Salze u. s. w. u. s. w. — eberhaupt also in allen jenen Fällen, wo entweder bei gewöhnlicher emperatur durch Kochen der betreffenden Verbindungen mit concen-irter Salzsäure Chlor entwickelt, oder wo, wie bei Schwefelwasserstoff, isenoxydul, arseniger Säure u. s. w., eine bestimmte Menge von Chlor hufs der Umwandlung der entsprechenden Stoffe in andere rasch auf-nommen wird, ist das Princip dieser Methode anwendbar.

Eine andere gleichfalls neben der Jodbestimmung für viele andere älle analog anwendbare Methode, die vor der Bunsen'schen den Vorzug ıt, dass die hier in Anwendung kommende Normallösung durch die inwirkung der Luft nicht in der Art geändert wird, wie dieses bei ·r schwefligen Säure der Fall ist, ist von Fr. Mohr angegeben. —

Bei derselben bedient man sich der auf S. 142 bereits angege-nen Lösung von arseniger Säure in doppeltkohlensaurem Natron, deren erth gegenüber freiem Jod noch durch eine Jodlösung von bekanntem ehalte in analoger Weise festgestellt wird, wie bei der Bunsen'schen ethode. — Die Anwendung zur Bestimmung des unbekannten Jodge-altes geschieht dann in ähnlicher Weise, wie bei der schwefligen Säure, dem die Färbung des Jodstärkemehls als Maassstab gilt. Auch hier ann man einen Ueberschuss der arsenigen Säure durch Jodlösung von

bekanntem Gehalt zurücktitriren. Diese Methode beruht auf folgender Gleichung:



$$AsO_3 + 2HO + 2J = AsO_5 + 2HJ.$$

Endlich hat Schwarz noch die Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zur Jodbestimmung empfohlen.



$$2(NaO,\ S_2O_2) + J = NaJ + NaO,\ S_4O_5.$$

Man löst 24,84 Grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron zu 1 Liter, titrirt mit dieser Lösung, bis die Lösung des Jods in Jodkalium hellgelb ist, setzt dann Stärkekleister zu, der dabei blau wird, und nun noch so viel der Lösung des unterschwefligsauren Salzes, bis Entfärbung eingetreten ist. 100 Cub.-Cent. der Salzlösung = 1,2688, d. h. $^1/_{100}$ Aequiv. Jod.

Fluor. Fl = 19.

§. 200.

Obwohl dieser Stoff in isolirtem Zustande wahrscheinlich noch nicht rein erhalten wurde, so nimmt man doch nach dem Vorgange Ampère's denselben als Bestandtheil mehrerer Verbindungen an.

Am meisten findet sich das Fluor an Calcium gebunden, und zwar in dem Flussspath (CaFl) und im Apatit; ferner an Natrium und Aluminium gebunden im Kryolith u. s. w. Man hat ferner das Fluor in verschiedenen Felsarten (Trapp, Granit), im Meerwasser, in Korallen, Pflanzen (Equisetum, Dactylis, Elymus) und im thierischen Organismus in den Knochen, Zähnen u. s. w. nachgewiesen.

Um das Fluor rein darzustellen, sind schon viele vergebliche Versuche angestellt worden. Die grosse Verwandtschaft desselben zu allen Metallen und zur Kieselsäure machten die Darstellung desselben in metallenen, oder Glas- und Porzellangeräthen bis jetzt unmöglich. —

Schon Davy hatte deshalb zur Darstellung desselben Gefässe von Flussspath empfohlen, was von Louyet und Knox ausgeführt wurde und wobei Ersterer durch Einwirkung von Chlor auf Fluorsilber das Fluor als farbloses, stark riechendes, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzendes, sich mit allen Metallen mit Ausnahme von Gold und Platin leicht verbindendes Gas erhalten haben will. Knox will dasselbe durch galvanische Zerlegung von Fluorwasserstoff in Flussspathgefässen als brennbares (?) Gas erhalten haben. Fremy, der es ebenfalls auf galvanischem Wege, und zwar aus Fluorkalium erhalten haben will, stimmt in der Beschreibung der Eigenschaften desselben mehr mit Louyet überein.

Verbindungen des Fluors mit Sauerstoff sind bis jetzt nicht bekannt; ebenso nicht mit Chlor, Jod und Brom, mit Stickstoff und Kohle.

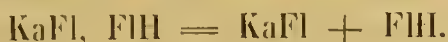
Verbindung des Fluors mit Wasserstoff.

Fluorwasserstoff, $HFl = \begin{array}{r} 95{,}00 \ Fl \\ 5{,}00 \ H \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, Flussspathsäure, Acidum §. 201.
lrofluoricum, wird als wasserfreies Gas bei der Einwirkung concen-
·ter Schwefelsäure auf reinen Flussspath erhalten:



$$CaFl + SO_3, HO = CaO, SO_3 + HFl,$$

·r reiner durch Erhitzen des fluorwasserstoffsauren Fluorkalium:



$$KaFl, FlH = KaFl + FlH.$$

Es ist gleich dem Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff ein farbloses, con-
ısirbares, an feuchter Luft weisse Dämpfe bildendes, von Wasser stark
sorbirt werdendes Gas. Es löst Kieselsäure selbst aus Glas- und Por-
langefässen rasch auf, indem es sich mit dem Silicium zu einem
sammengesetzten siliciumhaltigen Gase (vergl. Kieselfluor) verbindet,
d ist ebenso wie seine concentr. wässrige Auflösung sehr ätzend und
ıgeathmet sehr nachtheilig. Es muss daher in Blei-, Gold oder Pla-
.gefässen, welche Metalle der Einwirkung des Fluorwasserstoffs wider-
·hen, bereitet werden.

Ein dazu dienender Apparat
s Blei, bei welchem die Vor-
ge zugleich als Aufbewahrungs-
fäss für die Säure dient, ist
r in Fig. 43 abgebildete,
u Wolff in Heilbronn verfer-
te. — Im wasserhaltigen Zu-
inde wird sie durch Vorschla-
n von etwas Wasser in der Blei-
rlage erhalten. Sie kann dann
Flaschen, aus Gutta Percha
·reitet, oder in der Vorlage
lbst aufbewahrt werden.

Fig. 43



Flusssäure - Apparat.

Die Fluorwasserstoffsäure dient zum Aetzen von Glasgeräthen, die
an zu diesem Behufe mit einer aus gleichen Theilen Wachs- und
tearinsäure, nebst etwas Mastix, Terpentinöl und Kienruss verfertigten
aste überzieht, und hierauf die gewünschte Zeichnung einradirt. Man
sst nun auf das Glas entweder das wasserfreie Gas einwirken, oder
asserhaltige Säure, oder auch einen aus Flussspathpulver und Schwefel-
iure gefertigten Brei. Bei der Anwendung von wässriger Säure er-
heint die Radirung glatt, bei Anwendung des wasserfreien Gases aber
att und rauh, da hier die freigewordene Kieselverbindung durch wei-
re Zersetzung fest anhaftende Kieselsäure liefert.

Weitere Anwendungen findet die Fluorwasserstoffsäure zur Darstellung von anderen Fluorverbindungen und bisweilen in der analytischen Chemie.

§. 202. Mit den Metallen bildet das Fluor Verbindungen, die denen des Chlors u. s. w. ganz entsprechen und Fluorüre und Fluoride heissen. Sie werden erhalten durch Zusammenbringen von Fluorwasserstoffsäure mit Oxydulen und Oxyden der Metalle, wobei zugleich Wasser gebildet wird, oder durch doppelte Zersetzung. Die Fluormetalle sind theils löslich in Wasser, z. B. die der Alkalien, theils unlöslich. Manche derselben sind im Stande, mit Fluorwasserstoffsäure sich zu verbinden, was bei den Chlor-, Jod- und Brommetallen nicht, wohl aber bei den Schwefelmetallen vorkommt.

§. 203. In analytischer Beziehung hat man es meistens mit dem in Wasser unlöslichen Fluorkalium, oder ähnlichen unlöslichen Verbindungen zu thun.

Man prüft in solchen Fällen auf Fluorwasserstoff, indem die Probe in einem Platintiegel (oder bei nicht zu geringer Menge im Porzellanschälchen) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, und über das Gemenge eine Glasplatte oder ein Uhrgläschen, mit einer Wachsschicht überzogen und mit radirten Schriftzeichen versehen, gedeckt wird. Durch gelindes Erwärmen des Tiegels auf einem mässig warmen Sandbade wird die Zersetzung beschleunigt. Die Erwärmung darf jedoch nicht so stark sein, dass die Wachsschicht schmelzen könnte. Nach $1/4$ bis $1/2$ Stunde wird das Wachs durch stärkeres Erwärmen und Abwischen mit Papier und etwas Terpentinöl entfernt. Sind die radirten Schriftzüge nun in dem Glase durch Aetzung sichtbar, so war Fluor vorhanden.

Bei Anwesenheit von Kieselsäure in der zu untersuchenden Probe, oder bei absichtlichem Zusatz von feinem Sand oder Glaspulver entwickelt sich anstatt der das Glas ätzenden Fluorwasserstoffsäure ein an feuchter Luft dicke, erstickende Dämpfe bildendes Kieselfluorgas (vgl. Siliciumfluorid), welches mit Wasser, z. B. an einer nassen Glasplatte, zusammenkommend Kieselsäure als gallertige Substanz ausscheidet: das Wasser nimmt zugleich eine stark saure Reaction an. In manchen durch concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzbaren Silicaten, z. B. Glimmer u. s. w., muss das gepulverte Mineral mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, die erhaltene Lösung nach dem Neutralisiren mit Chlorcalcium gefällt, und der erhaltene Niederschlag, wie oben angegeben, behandelt werden.

Die quantitative Bestimmungsweise des Fluorgehaltes einer Verbindung lässt noch Manches zu wünschen. Gewöhnlich treibt man durch Schwefelsäure die Fluorwasserstoffsäure als solche, oder unter Zumischung reiner Kieselsäure als Kieselfluorgas aus und bestimmt aus

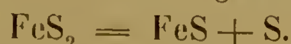
n Gewichtsdifferenzen durch Rechnung die Menge des Fluors. Ist eichzeitig Wasser vorhanden, so muss die Menge desselben durch Erzen und schliessliches Glühen der betreffenden Substanz mit reinem eioxyd ermittelt, und das Gewicht des Wassers von dem Gesammtgechtsverluste, der bei der Behandlung mit Schwefelsäure erhalten wird, gezogen werden.

Schwefel. Sulfur. $S = 16$.

Der Schwefel gehört, da er sich als Element in der Natur im iso- §. 204.
ten Zustande findet, jedenfalls zu den am frühesten bekannt gewesen Stoffen. Dass er aber ein einfacher Körper sei, wurde erst mit m Sturze der Phlogistontheorie allgemeine Annahme. —

Er findet sich als natürlicher Schwefel in Krystallen, deren Stammrm die Rhombenpyramide ist; ferner derb und erdig in älteren und ueren Gebirgsformationen. Am reichlichsten in Sicilien bei Girgenti, der Solfatara des Vesuvs, ferner auf den Liparischen Inseln, in den lcanen der Andeskette, in Ungarn, Polen u. s. w. In Sicilien allein erden jährlich etwa 50 Millionen Kilogr. gewonnen. Ferner findet ch derselbe als schweflige Säure in den Gasen der Vulcane, als freie hwefelsäure manchmal in dem Wasser vulcanischer Gegenden, als gendene Schwefelsäure in der Form von schwefelsaurem Kalk, Baryt, rontian, Natron, Kali, Eisenoxydul u. s. w. sehr verbreitet und biseilen, namentlich als Gyps, in sehr grossen Lagern. Als Schwefelwasseroff in manchen Quell- und Sickerwässern (Schwefelquellen). In sehr deutenden Mengen in der Form von Schwefelmetallen (Schwefeleisen, hwefelkobalt, Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelantimon u. s. w.). ndlich ist derselbe theils im oxydirten, theils im nichtoxydirten Zustande estandtheil aller Pflanzen und Thiere und in letzterer Verbindungsweise rade in den für die Ernährung der Thiere wichtigsten Stoffen, den genannten Eiweisskörpern, vorhanden. — §. 205

Die Gewinnung desselben im Grossen erfolgt entweder durch Reigung des natürlichen Schwefels, indem man die denselben eingesprengt nthaltenden Gesteine, je nach ihrem Gehalt, einem Saigerungsprocesse der einer Destillation unterwirft. Oder man gewinnt ihn aus dem chwefelkies (Doppeltschwefeleisen), indem derselbe in geschlossenen Röhn erhitzt, und der Dampf in Wasser geleitet wird.



$$FeS_2 = FeS + S.$$

Auch als Nebenproduct beim Rösten verschiedener schwefelhaltiger rze, des Kupfers und Silbers, wird derselbe erhalten.

Der nach einer dieser Methoden erhaltene, noch nicht ganz reine chwefel, **Rohschwefel** genannt, wird noch **raffinirt**, indem man

ihn im geschmolzenen Zustande in einen stark erhitzten gusseisernen Kessel fliessen lässt. Der sich bildende Schwefeldampf geht aus dem Kessel durch eine kurze eiserne Röhre in die gemauerte Verdichtungskammer, in welcher derselbe, im Falle dieselbe kühl erhalten wird, sich als Schwefelblumen, oder wenn man dieselbe sich allmählig bis 115° erwärmen lässt, als flüssiger Schwefel ansammelt und durch die Abflusskanäle ausfliesst. Im letzteren Falle wird derselbe in genässten, hölzernen Formen aufgefangen und bildet nach dem Erstarren den Stangen-
§. 206. schwefel.

Der Schwefel kann in mehreren allotropischen Modificationen auftreten.

Während z. B. der natürlich vorkommende Schwefel in dem rhombischen System angehörenden Krystallen vorkommt, und der aus Auflösungen in Schwefelkohlenstoff anschiessende dieselbe Krystallform annimmt; während in dieser ersten Modification der Schwefel gelb und fast durchsichtig ist, muschligen Bruch zeigt, fett- oder glasglänzend ist und 2,07 spec. Gewicht besitzt: krystallisirt der aus dem Schmelzfluss erstarrende Schwefel in langen, grüngelben, dem zwei- und eingliedrigen System angehörenden, undurchsichtigen, wenig glänzenden Prismen von 1,958 sp. G. Bei dieser zweiten allotropischen Modification liegt der Schmelzpunkt bei 120°, während die erste Modification schon bei 114,5° schmilzt.

Durch längeres Liegen geht aber die zweite Modification allmählig, namentlich unter Einfluss des Sonnenlichtes, schneller durch Berührung mit Schwefelkohlenstoff, in die erste über, indem die Krystalle zwar im Allgemeinen die Prismenform beibehalten, aber Aggregate von Krystallen des rhombischen werden, das spec. Gew. und den Schmelzpunkt der ersten Modification (α Schwefel) annehmen. — (Es wäre vielleicht passend, erstere Modification den rhombischen, letztere den monoklinoedrischen Schwefel zu nennen.)

Eine dritte allotropische Modification bildet der amorphe Schwefel. Wird nämlich Schwefel bis 200° erhitzt, so geht er aus dem dünnflüssigen Zustande, den er von 114,5° bis 140° oder 150° besessen hatte, in eine dickflüssige, zähe, rothbraune Masse über, die diesen Zustand beim raschen Abkühlen, z. B. beim Eingiessen in kaltes Wasser, einige Zeit beibehält, so dass man diesen Schwefel dann wie weiches Pech in Fäden ausziehen kann. Das spec. Gew. dieser Modification ist 1,919. Während die beiden ersteren Modificationen sich vollständig in Schwefelkohlenstoff lösen, löst sich der amorphe Schwefel nur theilweise darin auf. Allmählig wandelt sich aber auch der amorphe Schwefel in den rhombischen um, nur bleibt er gleich dem monoklinoedrischen stets matt und undurchsichtig.

Eine vierte und zwar blaue Modification des Schwefels will Nöllner

i der Darstellung des Schwefelcyankaliums vorübergehend beobachtet ben und glaubt, dass diese im Ultramarin fixirt vorhanden sei. — Auch Schwefelwasserstoffwasser bemerkt man sie bisweilen.

Die Versuche von Favre und Silbermann scheinen zu beweisen, ss die verschiedenen Modificationen des Schwefels verschiedene Verennungswärme besitzen.

Wie schon erwähnt, schmilzt der Schwefel bei 114,5° C., wird bei 0—150° dickflüssig, dagegen bei 240° abermals dünnflüssig. Bei etwa 0° C. geräth er in's Kochen und bildet einen braunrothen Dampf von 034 spec. Gew. Mit wenig Fett geschmolzen wird er roth oder schwarz. Wasser ist er ganz unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol und ther, dagegen leichter löslich in fetten oder ätherischen Oelen (Balmus sulfuris, Unguentum sulfuratum), in Benzol, Schwefelhlenstoff, Steinöl und Chloroform. Durch Kochen mit concentrirter lpetersäure wird der Schwefel unter Bildung von Schwefelsäure gelöst; chende Kali- oder Natronlauge lösen denselben ziemlich reichlich unter ldung von Schwefelsäure und unterschwefelsaurem Alkali. Aus diesen sungen, ebenso aus denen von mehrfach Schwefelmetallen der Alkan, z. B. der sogenannten Hepar sulfuris, fällen Säuren einen vollkomen weissen, äusserst fein zertheilten Schwefel (Lac sulfuris). —

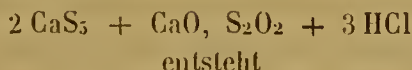
Die Darstellung dieses letzteren officinellen Präparates geschieht in der Regel in r Art, dass Schwefel mit gebranntem Kalk und Wasser (Oestr., Preuss. und Bair. armakopöe), oder Schwefel mit Kalihydrat (Sachsen) eine Stunde lang gekocht erden. Dem Filtrat wird so viel Salzsäure zugesetzt, bis eine Probe desselben mit lzsäure nur noch schwach getrübt wird.

Bei diesem Vorgange bildet sich in der Flüssigkeit zuerst 5fach Schwefelcalcium d unterschwefligsaurer Kalk, welche beide durch die Salzsäure zersetzt werden d Schwefel in fein zertheiltem Zustande ausscheiden:



$$3\,(CaO,\ HO) + 12\,S = 2\,CaS_5 + CaO,\ S_2O_2 + 3\,HO.$$

Mit Salzsäure versetzt:



$$2\,CaS_5 + CaO,\ S_2O_2 + 3\,HCl$$

entsteht

$CaCl + H_3O_3 + S_{12}$, indem S_2O_2 und 2 HS, die anfänglich frei werden, sich genseitig zersetzen.

Bei Anwendung von Kalihydrat ist der Vorgang analog.

Der gelblich weisse Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen und bei ässiger Wärme getrocknet, wo er dann ein gelblich- oder graulichweisses, in Wasr unlösliches Pulver von neutraler Reaction bildet und in der Hitze ohne Rückstand sich verflüchtigt. (Verfälschungen mit Gyps, Kreide, Schwerspath, Magnesia erden durch Glühen erkannt; Amylon durch Jodtinctur.)

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Unterschweflige Säure S_2O_2 §. 207.

Pentathionsäure S_5O_5

Tetrathionsäure S_4O_5

Trithionsäure S_3O_5

Unterschwefelsäure S_2O_5
Schweflige Säure SO_2
Schwefelsäure SO_3

Beim Verbrennen des Schwefels in Luft oder Sauerstoff entsteht schweflige Säure, SO_2; beim raschen oder langsamen Verbrennen desselben in Berührung mit freien oder kohlensauren Alkalien, ferner beim Glühen von Schwefel oder dessen niederen Oxydationsstufen mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen, endlich bei dem Aufeinanderwirken von schwefliger Säure und Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetriger Säure, von schwefliger Säure, Luft und metallischem Platin in fein zertheiltem Zustande, von schwefliger Säure, Luft und Wasser, von schwefliger Säure, Chlor, Jod oder Brom und Wasser u. s. w. entsteht Schwefelsäure, SO_3.

Aus diesen beiden Oxydationsstufen können aber wieder unter Umständen die übrigen, die sämmtlich Säuren sind und den Namen Polythionsäuren führen, entstehen.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der sämmtlichen Sauerstoff-Verbindungen des Schwefels ist in der Regel die höchste Oxydationsstufe, nämlich die Schwefelsäure, und beziehungsweise die schweflige Säure, weshalb diese am zweckmässigsten zuerst abgehandelt werden.

§. 208. Die Schwefelsäure $SO_3 = \frac{40,00\ S \quad 60,00\ O}{100,00}$, Acidum sulfuricum, kann wasserfrei und wasserhaltig dargestellt werden.

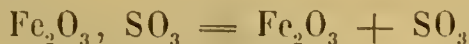
Wasserfreie Schwefelsäure, Schwefelsäure-Anhydrit, gewinnt man durch Glühen von wasserfreiem schwefelsauren Eisenoxyd, Wismuthoxyd oder Antimonoxyd, wasserfreien doppeltschwefelsauren Alkalien, oder durch gelindes Erwärmen von Nordhäuser Vitriolöl und Auffangen der Dämpfe in einer trockenen Vorlage.

Es ist eine weisse, krystallisirte, amianthartige, weiche Masse, die in Berührung mit feuchter Luft dicke weisse Dämpfe bildet, mit Wasser sich sehr energisch unter bedeutender Wärmeentwickelung (vergl. §. 71) verbindet (daher Zischen und bei grösseren Mengen Explosion), ein spec. Gewicht von 1,95 besitzt, bei 23° C. schmilzt und bei 52° kocht und sehr zerstörend auf organische Stoffe oder Gewebe einwirkt.

Mit Wasser bildet dieselbe 4 Hydrate, die sich theils miteinander, theils mit grösseren Wassermengen in allen Verhältnissen mischen lassen, die bei niederen Temperaturen krystallisirt erhalten werden können und constante Siedepunkte besitzen. —

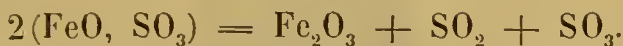
§. 209. Das erste Hydrat $2SO_3, HO = \frac{89,88\ SO_3 \quad 10,12\ HO}{100,00}$ ist in wechselnden Mengen in dem Nordhäuser oder rauchenden Vitriolöl enthalten.

n gewinnt die Nordhäuser Schwefelsäure (Acidum sulfur. fumans) eine gelbliche oder braune, an der Luft weisse Dämpfe bildende, ge Flüssigkeit von 1,9 spec. Gew., die bei 0^0 Krystalle von $HO, 2\,SO_3$ sscheidet, durch Glühen von calcinirtem, der Luft längere Zeit ausgezt gewesenem und dadurch in basisch schwefelsaures Eisenoxyd umwandeltem Eisenvitriol.



$$Fe_2O_3,\ SO_3 = Fe_2O_3 + SO_3$$

Da aber der so behandelte Eisenvitriol stets noch variable Mengen n Wasser enthält, so entsteht ein mehr oder minder wasserhaltiges oduct. Aus reinem calcinirten Eisenvitriol lässt sich wohl auch durch uhen rauchende Schwefelsäure gewinnen; da jedoch in diesem Falle ı Theil der Schwefelsäure zersetzt, und ihr Sauerstoff zur Bildung von senoxyd verwendet wird, so entsteht durch Bildung von SO_2 ein annlicher Verlust:



$$2(FeO,\ SO_3) = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Das bei Gewinnung der Nordhäuser Schwefelsäure in der Retorte bleibende Eisenyd war früher unter dem Namen Caput mortuum Vitrioli bekannt und mmt zum Theil noch unter dem Namen Colcothar, Pariser Roth u. s. w. als Farbd Putzmaterial im Handel vor.

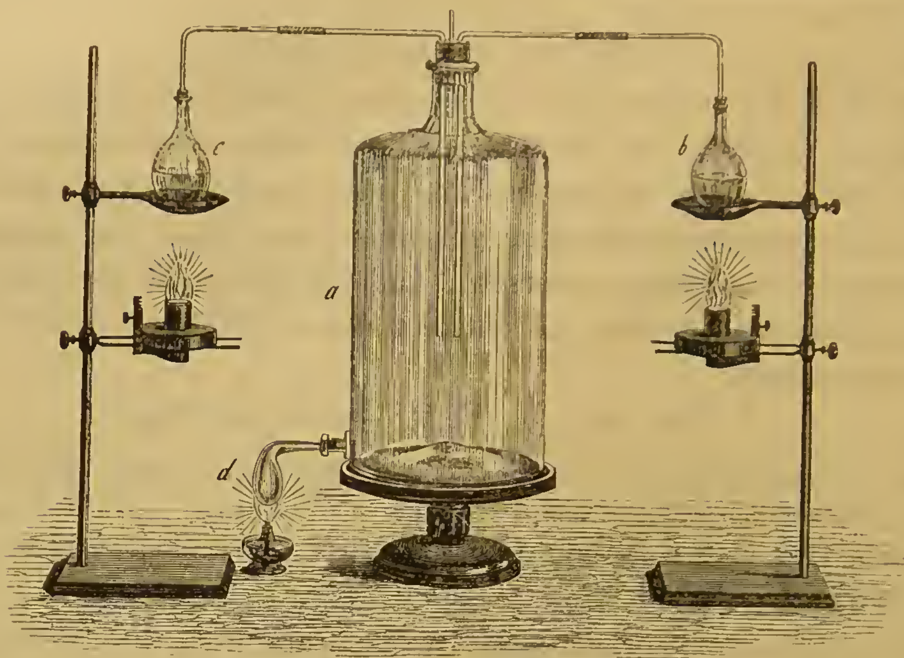
Die rauchende Schwefelsäure ist die concentrirteste flüssige Säure ıd dient hauptsächlich zur Auflösung des Indig. —

Im reinen Zustande entsteht das zweite Hydrat der Schwefel- §. 210.
ure $= \begin{array}{r} 81{,}64\ SO_3 \\ 18{,}36\ HO \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ entweder durch gelindes Erwärmen des Nordhäuser triolöls bis zur Austreibung alles darin vorhandenen Schwefelsäureandrids, oder dadurch, dass man dasselbe vorsichtig mit so viel Wasser rsetzt, bis das specifische Gewicht desselben 1,848 beträgt, oder endh durch Concentration der verdünnteren Säuren. Letzteres geschieht uptsächlich bei der Fabrication der englischen Schwefelsäure, elche im concentrirtesten Zustande das zweite Hydrat, und zwar O_3, HO ist.

Das Princip der Fabrication der englischen Schwefelsäure gründet ch darauf, dass schweflige Säure bei Gegenwart von Wasserdämpfen n Stande ist, sowohl der Salpetersäure, NO_5, als der salpetrigen und ntersalpetersäure Sauerstoff zu entziehen, und diese Verbindungen des tickstoffs mit Sauerstoff bis zu sogenanntem Stickoxydgas, NO_2, zu reuciren. Die schweflige Säure wird dadurch zu Schwefelsäure, die sich it dem Wasser verbindet und sich darin auflöst. Das Stickoxydgas ber kann aus der Luft wieder Sauerstoff aufnehmen und mit demselben lpetrige Säure, NO_3, oder Untersalpetersäure, NO_4, bilden und hierauf ine neue Quantität schwefliger Säure in Schwefelsäure überführen u. s. f.

Mit einer verhältnissmässig geringen Menge von Salpetersäure kann man daher grosse Mengen von verbrennendem Schwefel, der dabei zu schwefliger Säure wird, in Schwefelsäure umwandeln. Zur Demonstration dieses Vorganges dient der Apparat Fig. 44. In der grossen Flasche a treffen

Fig. 44.



Apparat zur Bildung von Schwefelsäure.

die aus den Gefässen b und c entwickelten Gase, schweflige Säure und Untersalpetersäure zusammen; aus der Retorte d strömt gleichzeitig Wasserdampf ein. Am Boden des Gefässes sammelt sich wasserhaltige Schwefelsäure. Im Grossen wird der Process durch Verbrennen von Schwefel und Verdampfen von Salpetersäure bei gleichzeitigem Eintritt von Wasserdampf und Luft in weiten, innen mit Bleiplatten ausgefütterten Räumen (Bleikammern) bewerkstelligt, die am Boden angesammelte, verdünnte Säure von Zeit zu Zeit abgelassen und zuerst in Bleipfannen, später in Platinschalen bis zur erforderlichen Concentration eingesotten. —

Die auf diesem Wege dargestellte, möglichst concentrirte Säure hat ein spec. Gewicht von 1,84, enthält 18,5% Wasser, ist meistens durch geringe Mengen organischer Stoffe etwas gefärbt und kann mancherlei fremdartige Stoffe aufgelöst enthalten. Die häufigsten derselben sind: Schwefelsaures Bleioxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien; ferner arsenige Säure, Selen, schweflige Säure, Oxydationsstufen des Stickstoffs, Salzsäure, Jod u. s. w. Die Erkennung derselben siehe unter Analyt. Nachweisung. Für medicinische und analytische Zwecke muss die käufliche Säure daher noch gereinigt werden. Dieses geschieht dadurch, dass man der käuflichen Säure je nach der Menge des darin etwa

Fig. 45.



Apparat zur Destillation von Schwefelsäure.

enthaltenen Arsens und der Salpetersäure etwas trocknes Chlorammonium zusetzt, dieselbe aus einer Glasretorte über Kohlenfeuer im Apparat Fig. 45 einer nochmaligen Destillation unterwirft und die zuerst übergehende Portion hinwegschüttet.

Durch den Zusatz von Chlorammonium wird nämlich etwaige arsenige Säure zu flüchtigem Arsenchlorür and Salpetersäure zu Stickstoff oder Stickstoffoxydul. Die übrigen Verunreinigungen bleiben als nicht flüchtig in der Retorte, oder entweichen, wie z. B. schweflige Säure, als Gase. Zweckmässig ist es bei dieser Destillation, um das Stossen zu verhüten, was übrigens bei obigem Apparate weniger zu besorgen ist, einen mehrfach zusammengedrehten Platindraht in die Retorte zu legen, und das letzte Achtel der Säure in der Retorte zurückzulassen.

Auch durch Zusatz von etwas Schwefelbaryum kann der Arsengehalt als Schwefelarsen ausgefällt werden. Oder man leitet nach Buchner durch die erwärmte Säure salzsaures Gas, wobei sich Arsenchlorür verflüchtigt. —

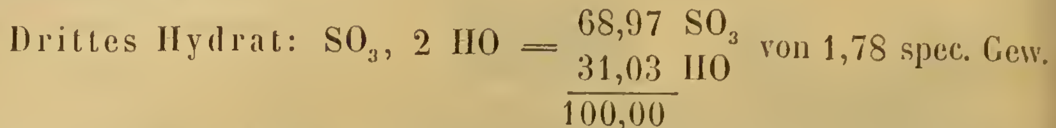
Die durch Rectification aus Glasretorten gereinigte Schwefelsäure (Acid. sulfur. purum) ist farblos, nicht rauchend, besitzt 1,845 spec. Gewicht, erstarrt bei — 34° C. und kocht bei 326°. Sie zieht sehr begierig aus feuchter Luft Wasser an; ebenso ist sie im Stande, vielen organischen Stoffen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, wie dieselben Wasser bilden, zu entziehen. Mit Wasser rasch gemischt erhitzt sie sich sehr stark, so dass man dabei vorsichtig sein muss.

Sie ist eine sehr starke Säure und treibt daher fast alle übrigen aus ihren Verbindungen aus, weshalb sie zur Gewinnung der meisten andern Säuren verwendet wird. Sie löst theils in diesem concentrirten Zustande beim Erwärmen, theils im verdünnteren Zustande schon in der Kälte mit Ausnahme des Goldes und Platins fast alle übrigen Metalle; und zwar im ersteren Falle unter Bildung von schwefliger Säure, im letzteren unter Entwickelung von Wasserstoff. Viele Schwefelmetalle lösen sich darin unter Bildung von Schwefelwasserstoff.

Mit manchen organischen Stoffen bildet sie sogenannte Paarlinge, in denen mehrere Eigenschaften derselben wesentlich geändert sind.

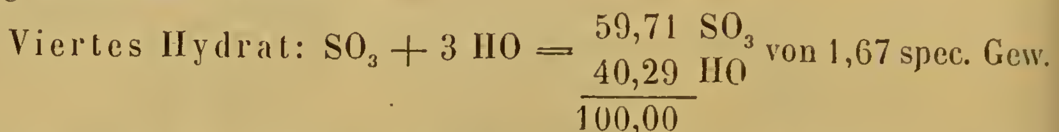
Mit den Basen verbindet sie sich zu schwefelsauren Salzen (Sulfaten), von denen die des Baryt, Strontian, Bleioxyd und Kalk und einige basische Metallsalze sich durch ihre Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit in Wasser charakterisiren.

§. 211. Die Schwefelsäure bildet mit Wasser noch zwei weitere Hydrate, die durch bestimmte specifische Gewichte, constante Siedepunkte und das eine bei niederen Temperaturgraden durch Krystallisationsfähigkeit charakterisirt sind:



Drittes Hydrat: SO_3, 2 HO = $\begin{array}{r} 68{,}97\ SO_3 \\ \underline{31{,}03\ HO} \\ 100{,}00 \end{array}$ von 1,78 spec. Gew.

bildet bei + 4° C. rhomboid. Prismen, verliert bei 200° C. ein Aequiv. Wasser, entsteht durch Zusatz von Wasser zur englischen Schwefelsäure, oder ist ursprünglich in derselben vorhanden, wenn dieselbe nicht stark genug concentrirt worden ist.



Viertes Hydrat: SO_3 + 3 HO = $\begin{array}{r} 59{,}71\ SO_3 \\ \underline{40{,}29\ HO} \\ 100{,}00 \end{array}$ von 1,67 spec. Gew.

entsteht, wenn zur englischen Schwefelsäure genau 2 Aequiv. Wasser gemischt, oder eine verdünntere Säure unter der Luftpumpe soweit als möglich bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt wird. —

§. 212. Von diesen 4 verschiedenen geschilderten Hydraten können je zwei gemischt vorhanden sein, und es kann auch über die Grenze von SO_3 + 3 HO hinaus die Schwefelsäure sich in allen Verhältnissen mit noch mehr Wasser mischen. —

Ist eine reine, von fremdartigen Bestandtheilen freie Säure mit Wasser gemischt, so entspricht einem bestimmten procentischen Gehalte stets ein bestimmter Siedepunkt und ein constantes specif. Gewicht, so dass die Ermittelung dieser beiden Zahlen, oder auch nur einer derselben einen bestimmten Schluss auf die Zusammensetzung und damit den Gehalt der Flüssigkeit an reiner Schwefelsäure oder an Schwefelsäure-Hydrat gestattet. Ure hat hiefür eine Tabelle entworfen, aus der nachfolgende Zahlen entnommen sind:

100 Theile Schwefelsäure enthalten:

bei einem spec. Gewichte von	wasserfreie Säure	Schwefelsäure-Hydrat
1,848 bei + 15° C.	81,64	100
1,841	78,28	96
1,811	74,29	91
1,796	71,75	88
1,762	65,23	80
1,652	61,15	75
1,597	57,08	70
1,539	53,00	65
1,486	48,92	60
1,436	44,85	55
1,388	40,77	50

bei einem spec. Gewichte von	wasserfreie Säure	Schwefelsäure-Hydrat
1,344	36,69	45
1,299	32,61	40
1,257	28,54	35
1,218	24,46	30
1,179	20,38	25
1,141	16,31	20
1,101	12,23	15
1,068	8,15	10
1,033	4,08	5
1,0074	0,815	1

Die in der neueren Zeit von Bineau ermittelten Zahlen ergeben für dieselben spec. Gewichte im Allgemeinen etwas geringere Gehalte an wasserfreier Säure oder Säurehydrat. Die Differenz beträgt jedoch nie mehr, als 1—2,5 p. C. des Hydrats.

Da das reine Schwefelsäurehydrat constant bei + 326° C. siedet, die Mischungen desselben mit den beiden anderen Hydraten oder mit Wasser aber constante niederere Siedepunkte besitzen, so hat Dalton hierauf gestützt eine Tabelle entworfen, die z. B. Folgendes ergibt:

Specif. Gew.	Siedepunkt
1,848	326° C.
1,838	277° C.
1,827	260° C.
1,810	245° C.
1,780	224° C.
1,744	204° C.
1,715	194° C.
1,699	190° C.
1,670	182° C.
1,520	143° C.
1,300	116° C.
1,200	107° C.
1,100	103° C.

Medicinische Präparate der Schwefelsäure. §. 213.

Das Acidum sulfur. dilutum der Pharmakopöen ist entweder eine Mischung aus 1 gereinigtem Schwefelsäurehydrat auf 5 Wasser (Bair., Preuss. und Sächs. Pharmakopöe), oder von 1 Säure und 6 Wasser (Oestreich.). Im ersteren Falle ist das spec. Gew. 1,116—1,120 mit 13,3% wasserfr. Säure; im letzteren 1,09 mit 11% wasserfr. Säure.

Ferner ist die Schwefelsäure noch enthalten in:

dem Liquor acid. Halleri (Elixir acid. Hall.), aus gleichen Theilen höchst rectif. Weingeist und gerein. concentr. Schwefelsäure bestehend;

der Tinctura aromat. acida (Elix. Vitrioli Mynsichti), aus Rad. Calam., Rad. Galang., Caryoph., Cort. Cinnamom., Weingeist, Zucker und Schwefelsäure bestehend;

der Aqua vulnerar. acida Thedenii, aus Essig, Weingeist, Schwefelsäure und Honig zusammengesetzt.

Ausserdem findet die Schwefelsäure in der Chemie, Pharmazie und Technik eine sehr ausgedehnte Verwendung zur Darstellung sehr vieler anderer Präparate, und sie ist namentlich im Verein mit der Soda gewissermassen der Hebel für eine grosse Anzahl technisch-chemischer Fabrikate. —

§. 214. Schweflige Säure, $SO_2 = \begin{array}{r} 50,00\ S \\ 50,00\ O \\ \hline 100,00 \end{array}$, entsteht beim Verbrennen von Schwefel in der Luft oder in reinem Sauerstoff, beim Rösten vieler Schwefelmetalle, beim Erhitzen von Schwefel mit Schwefelsäure und endlich beim Kochen von concentrirter Schwefelsäure mit Kohle und den meisten Metallen.

Zu Darstellung reiner schwefliger Säure erhitzt man concentrirte Schwefelsäure mit Quecksilber oder Kupfer in einem Glaskolben und fängt das sich entwickelnde Gas entweder über warmem Wasser, oder über Quecksilber auf.



$$Hg + 2\,(SO_3,\ HO) = HgO,\ SO_3 + SO_2 + 2\,HO.$$

Auch durch Glühen von Braunstein und Schwefel entsteht schweflige Säure:



$$MnO_2 + 2\,S = MnS + SO_2.$$

Die schweflige Säure ist bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas, von erstickendem, stechendem Geruch, von 2,247 spec. Gew., nicht brennbar. Brennende Körper erlöschen darin augenblicklich. Bei — 10° wird sie tropfbar flüssig, bei — 8° siedet diese Flüssigkeit. Sie kann durch ihre eigene Verdunstungskälte selbst in einer glühenden Platinschale (Boutigny) unter Annahme des Sphäroidal-Zustandes, oder durch ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether erstarren. Schweflige Säure zerstört viele Pflanzenfarbstoffe und wirkt auch auf viele anorganische Verbindungen desoxydirend.

Von Wasser wird die schweflige Säure reichlich absorbirt: Wasser von 0° absorbirt 68,861 Vol. und bildet mit derselben ein krystallinisches, 9 HO enthaltendes Hydrat.

Wasser von 20° C. nimmt nur 36,216 Vol. auf (Bunsen). Alkohol von 0° absorbirt 328,62 Vol.; solcher von 20° C. 114,48 Vol.

Die wässrige Lösung geht in Berührung mit Luft leicht in Schwefelsäure über. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt sich die schweflige Säure unter Ausscheidung von Schwefel.

Mit trocknem Chlor und Jod verbindet sich die trockne schweflige Säure unter Mitwirkung des Sonnenlichtes zu Chlorschwefel-

säure: SO_2Cl, und Jodschwefelsäure SO_2J, in welchen man das 3. Atom O als durch Cl oder J substituirt annehmen kann. Berzelius betrachtet sie dagegen als gepaarte Verbindungen von Schwefelchlorid mit Schwefelsäure: $3(SO_2Cl) = SCl_3 + 2SO_3$.

Mit den Basen bildet die schweflige Säure Salze, die bei Berührung mit Luft und Wasser leicht in schwefelsaure Salze übergehen.

Die schweflige Säure wird sowohl als Gas, als auch in Wasser gelöst in der Chemie häufig als Reductionsmittel, ferner in beiden Zuständen als äusserliches Heilmittel bisweilen angewendet.

Die sogenannten Polythionsäuren enthalten 2—5 Aequivalente Schwefel und entstehen grösstentheils aus den beiden vorstehenden: §. 215.

a) Dithionige Säure (Unterschweflige Säure) $S_2O_2 = \begin{array}{r} 66{,}67\ S \\ 33{,}33\ O \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Durch Digestion von schwefligsauren Salzen mit Schwefel oder durch Einwirkung von Luft auf mehrfach Schwefelmetalle oder gelindes Schmelzen von Schwefel mit kohlensauren Alkalien oder Behandeln von Zink mit wässr. schwefliger Säure entstehen unterschwefligsaure Salze, von denen das Natron-Salz in der Photographie wegen seiner Fähigkeit, manche durch das Licht nicht afficirte Silberverbindungen zu lösen, vielfach angewendet wird. Auch als sogenanntes Antichlor ist es im Gebrauch. Die dithionige Säure lässt sich nicht isolirt darstellen, indem sie sehr schnell in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Sie kann in ihren Salzen zur Ausfällung vieler in verdünnten Säuren unlöslichen Schwefelmetalle (Arsen, Antimon u. s. w.) dienen, doch mischt sich den Niederschlägen leicht viel überschüssiger Schwefel bei. —

Dithionsäure (Unterschwefelsäure) $S_2O_5 = \begin{array}{r} 44{,}44\ S \\ 55{,}56\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ entsteht durch Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Braunstein: $2MnO_2 + 3SO_2 = MnO, S_2O_5 + MnO\ SO_3$. Sie bildet mit Baryt und Bleioxyd in Wasser lösliche Salze. Die freie Säure wird als Hydrat erhalten durch Zersetzung des Baryt-Salzes mit Schwefelsäure. Sie zersetzt sich beim Kochen in $SO_2 + SO_3$; ebenso werden ihre Salze beim Glühen unter Entwickelung von SO_2 zu schwefelsauren Salzen.

Trithionsäure $S_3O_5 = \begin{array}{r} 54{,}54\ S \\ 45{,}46\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ wird als Kali-Salz erhalten, wenn zweif. schwefligsaures Kali mit Schwefel digerirt wird: $3(KaO, 2SO_2) + 2S = 2(KaO, S_3O_5) + KaO, S_2O_2$. Die freie Säure zersetzt sich gleich den beiden folgenden sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel.

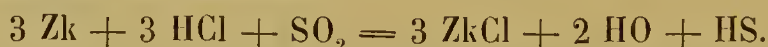
Tetrathionsäure S_4O_5 = $\begin{array}{r} 61{,}54\ S \\ 38{,}46\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ entsteht durch Digestion dithionsaurer Salze mit Jod: $2(NaOS_2O_2) + J = NaJ + NaO, S_4O_5$.

Pentathionsäure S_5O_5 = $\begin{array}{r} 66{,}67\ S \\ 33{,}33\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ bildet sich bei gegenseitiger Aufeinanderwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung: $5\,SO_2 + 5\,HS = S_5O_5 + 5\,HO + 5\,S$.

Die vier letzteren Polythionsäuren haben bis jetzt weder medicinische, noch technische Anwendung gefunden.

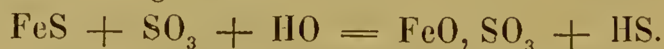
§. 216. Schwefel und Wasserstoff verbinden sich in zwei Verhältnissen mit einander. Keine der beiden Verbindungen kann aber durch unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente gebildet werden.

a) Schwefelwasserstoff, Hydrothionsäure HS = $\begin{array}{r} 5{,}88\ H \\ 94{,}12\ S \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, entdeckt von Scheele, findet sich natürlich und bildet sich sehr häufig, wenn Wasserstoff und Schwefel im Status nascens auf einander einwirken. Daher bei der Zersetzung vieler Schwefelmetalle mit verdünnten oder concentrirten, Sauerstoff nicht leicht abgebenden Säuren. Bei der Zersetzung schwefelsaurer, in Wasser gelöster Salze durch reducirende Stoffe (Fäulniss), wo die gleichzeitig frei werdende Kohlensäure das durch den Reductionsvorgang gebildete lösliche Schwefelmetall unter Wasserzersetzung in kohlensaures Salz und freien Schwefelwasserstoff zerlegt. (Entstehung mancher Schwefelwasser, Bildung von Schwefelwasserstoff in unreinen, mit Mineralwasser gefüllten Krügen, in Cloaken und Abtritten u. s. w.) Schweflige Säure in Berührung mit Salzsäure und Zink gibt ebenfalls Schwefelwasserstoff.



$$3\,Zk + 3\,HCl + SO_2 = 3\,ZkCl + 2\,HO + HS.$$

§. 217. Die Darstellung desselben geschieht in der Regel durch Einwirkung von Schwefelsäure, Wasser und Schwefeleisen auf einander, welches letztere dabei, um eine zu stürmische Entwickelung zu vermeiden, in gröberen Körnern angewendet wird.



$$FeS + SO_3 + HO = FeO, SO_3 + HS.$$

Da jedoch dem künstlich bereiteten Schwefeleisen nicht selten auch noch metallisches Eisen beigemengt ist, so wird hierbei meistens Wasserstoff enthaltendes Schwefelwasserstoffgas erhalten. Diese Beimischung ist für die meisten Anwendungen des Schwefelwasserstoffs ohne störenden Einfluss.

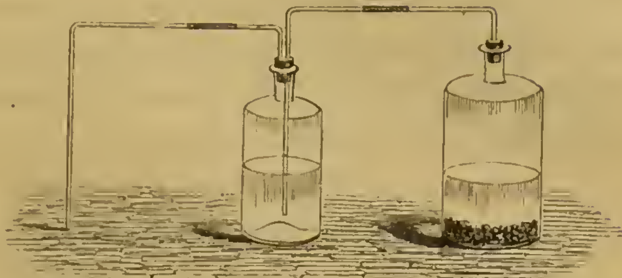
Um ein mit freiem Wasserstoff nicht vermischtes Gas zu erhalten, kann man reines Schwefelantimon mit concentrirter Salzsäure kochen

nd das sich entwickelnde Gas durch Waschen mit Wasser von etwa itübergehender Salzsäure reinigen.



$$SbS_3 + 3\,HCl = SbCl_3 + 3\,HS.$$

Fig. 46.

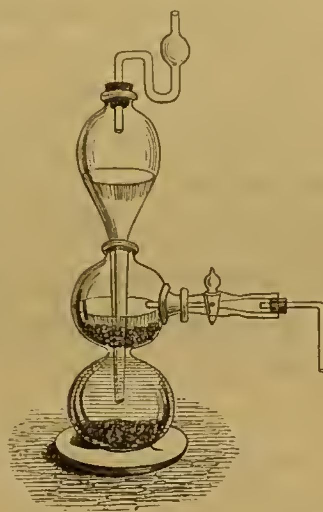


Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Auch das nach der er- eren Methode entwickelte as wird meistens noch ein- al durch eine mit Wasser füllte Flasche geleitet und gereinigt (Fig. 46).

Für die Anwendung von Schwefelwasser- off in Laboratorien kann auch der Apparat ig. 47 dienen.

Fig. 47.



Apparat zur Entwickel. von Schwefelwasserstoff in Laboratorien.

Das Schwefelwasserstoffgas ist farblos, be- §. 218.
tzt einen durchdringenden Geruch nach fau- n Eiern, lässt sich bei gewöhnlicher Tempe- tur durch einen Druck von 17 Atmosphären ı einer das Licht sehr stark brechenden Flüs- gkeit verdichten, wirkt eingeathmet asphyk- sch, ist brennbar und besitzt ein spec. Gew. on 1,1912. Es verhält sich als schwache äure und röthet feuchtes Lacmus-Papier.

Wasser von 0° absorbirt 4,3706, — Alko- ol von 0° 17,891 Volumina desselben.

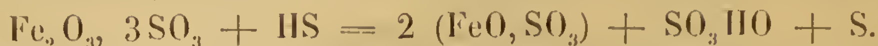
Wasser von 20° absorbirt 2,9053, — Alkohol von 20° 7,415 Vo- mina.

Die wässrige Lösung des Gases (Aqua hydrosulfurata s. hydrothio- ica, Schwefelwasserstoffwasser) wird ebenso wie das Gas selbst in der nalytischen und synthetischen Chemie vielfach benutzt, um gewisse Me- alle, deren Schwefelverbindungen in Wasser und verdünnten Säuren nlöslich sind, und die oft charakteristische Färbungen darbieten, zu illen.

Das Schwefelwasserstoffgas zersetzt sich mit sehr vielen chemischen örpern, indem dabei entweder Schwefel ausgeschieden wird, oder in ene Verbindungen eingeht. Häufig wirkt es dabei reducirend auf hö- ere Oxyde.

Schon die Einwirkung der Luft bei Gegenwart von Wasser bedingt usscheidung von Schwefel, wodurch die Flüssigkeit milchig trüb wird. Noch schneller wirken in analoger Weise Chlor (HS + Cl = HCl

+ S), Jod, Brom, schweflige Säure, Salpetersäure, Chromsäure, Eisenoxydsalze u. s. w., z. B.:



$$Fe_2O_3, 3SO_3 + HS = 2\,(FeO, SO_3) + SO_3HO + S.$$

Basische Metalloxyde geben damit meistens Schwefelmetall und Wasser; Metallsalze geben, im Falle ihre entsprechenden Schwefelverbindungen in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind, freie Säure, Schwefelmetall und Wasser; die correspondirenden Chlormetalle geben Schwefelmetalle, freie Salzsäure u. s. w.



$$PbO, NO_5 + HS = PbS + NO_5HO$$



$$HgCl + HS = HgS + HCl \text{ u. s. w.}$$



Dagegen $Fe_2Cl_3 + HS = 2\,(FeCl) + HCl + S.$

Auch auf organische Combinationen kann es zersetzend, namentlich reducirend einwirken.

Bei Asphyxien durch Schwefelwasserstoff sind Einathmungen von verdünntem Chlorgas (Chlorkalk mit Essig) zu empfehlen.

§. 219. Wasserstoffsupersulfid hat man einen dem Wasserstoffhyperoxyd analog sich verhaltenden, wahrscheinlich aus HS_2 bestehenden, öligen, schon bei mässiger Temperaturerhöhung in freien Schwefel und Schwefelwasserstoff sich zersetzenden Körper genannt, welcher gewöhnlich durch Eingiessen einer Lösung von mehrfach Schwefelcalcium in mässig verdünnte Salzsäure unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit erhalten wird.



$$CaS_2 + HCl = CaCl + HS_2.$$

In der Regel scheidet sich dabei viel freier Schwefel mit aus.

§. 220. **Verbindungen von Schwefel mit Chlor, Jod u. s. w.**

a) Schwefelchlorür, S_2Cl, eine gelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,628 spec. Gewicht, welche sich bildet, wenn trockenes Chlorgas auf Schwefel im Ueberschuss einwirkt, oder wenn ein Gemenge von 1 Theil Schwefel und 6 Theilen Quecksilberchlorid oder 2 Theilen Zinnchlorür destillirt wird. Man reinigt das erhaltene Product in letzterem Falle durch vorsichtige Rectification. Es siedet bei + 139°.

b) Schwefelchlorid, SCl, eine granatrothe Flüssigkeit von penetrantem Geruch, bei niederen Temperaturgraden erstarrend, stark rauchend, von 1,625 spec. Gewicht, entsteht, wenn die vorige Verbindung mit Chlorgas behandelt wird. Ist nach neueren Versuchen von Carius wahrscheinlich ein Gemenge von S_2Cl und SCl_2.

Ausser diesen beiden sind noch Verbindungen von Chlor und Schwefel nach den Formeln: S_4Cl_3, SCl_2 und SCl_3, sowie 2 Oxychloride, Chlorthionyl und Chlorsulfuryl genannt, nach den Formeln $SOCl$, $S_2O_2Cl_2$ und SO_2Cl theils isolirt, theils in Verbindungen dargestellt worden.

Die Verbindungen des Schwefels mit Brom sind noch sehr wenig untersucht.

Eine Verbindung von Schwefel mit Jod unter dem Namen Sulfur jodatum oder Jodum sulfuratum ist in der neueren Zeit als Arzneimittel empfohlen worden. Man stellt sie dar durch gelindes Erwärmen von 1 Theil Schwefel mit 4 Theilen Jod. Die entstehende stahlgraue, glänzende, krystallinische Masse verliert schon an der Luft Jod und wird durch Weingeist in sich lösendes Jod und ungelöst bleibenden Schwefel zersetzt.

Ein zinnoberrother Jodschwefel (vielleicht S_3J) entsteht bei Behandlung von JCl_3 mit Schwefelwasserstoff.

Die Verbindung des Schwefels mit Fluor (H. Davy) ist noch sehr wenig gekannt.

Mit den Metallen bildet der Schwefel Verbindungen, die zum Theil den Metalloxyden und Chloriden correspondiren, oft aber auch in der Zusammensetzung davon verschieden sind. Man nennt sie im Allgemeinen Schwefelmetalle und unterscheidet Sulfüre, Sulfide und Hypersulfide. Die der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die des Eisens, Mangans, Zinks u. s. w. sind in Wasser unlöslich, aber zum Theil löslich in verdünnten Säuren; die übrigen sind nur in concentrirten kochenden Säuren, namentlich Salpetersäure, und manche derselben, z. B. das Quecksilbersulfid, nur in kochendem Königswasser löslich. §. 221.

Dieses verschiedene Verhalten der Schwefelmetalle und speciell auch die verschiedene Färbung derselben, wenn sie z. B. durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, ist, wie noch später gezeigt werden wird, für analytische Untersuchungen von der grössten Wichtigkeit.

Die Vereinigung von Schwefel und Metall erfolgt entweder auf trockenem Wege durch unmittelbare Aufeinanderwirkung beider in erhöhten Temperaturen, wobei oft Feuererscheinung eintritt, und die Metalle im Schwefeldampf verbrennen, oder auf nassem Wege durch Berührung von Metallen, Metalloxyden oder Metallsalzen mit Schwefelwasserstoff. (Vergl. oben.)

In analytischer Beziehung kann man es zu thun haben: §. 222.

a) mit unverbundenem Schwefel. Dieser wird sich in der Regel durch seine physikalischen, oben erwähnten Charaktere leicht erkennen lassen. Sollte er als Flores sulfuris oder Lac sulfuris oder als feines Pulver in Mischung mit anderen Stoffen zur Untersuchung kommen, so wird seine Unlöslichkeit in Wasser, Weingeist, Aether und kochender Salzsäure, seine Löslichkeit in kochenden Alkalien mit gelber oder bräunlicher Farbe, die Entwickelung von Schwefelwasserstoff und die Fällung von Schwefelmilch bei Zusatz von Salzsäure zur kalischen

Lösung, endlich die Brennbarkeit und Bildung von schwefliger Säure denselben in der Regel leicht erkennen lassen.

b) Mit unterschwefligsauren Salzen der Alkalien. Diese sind in Wasser löslich. Die wässrige Lösung gibt mit Salzsäure nach 1—2 Minuten eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel; beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt sich schweflige Säure. Blei-, Quecksilber- und Silbersalze geben damit in der Kälte weisse, beim Kochen schwarz werdende Niederschläge. (Bildung von Schwefelmetall.) Mit Salzsäure und met. Zink versetzt entwickeln dieselben Schwefelwasserstoff. Frisch gefälltes Chlorsilber, ferner Jodsilber, Quecksilberchlorür und schwefelsaures Bleioxyd werden von überschüssigen unterschwefligsauren Salzen aufgelöst.

c) Die übrigen Polythionsäuren werden wohl nur höchst selten Gegenstand analytischer Untersuchung werden. Sie geben, mit Ausnahme der Unterschwefelsäure, beim Erwärmen mit Cyanquecksilber schwarzes Schwefelquecksilber und freie Schwefelsäure und Blausäure. S_4O_5 und S_5O_5 geben gleichzeitig auch freien Schwefel. S_2O_5 gibt in ihren Salzen beim Erwärmen mit Salzsäure freie Schwefelsäure (in Lösung) und freie schweflige Säure (als Gas). Beim Glühen der S_2O_5-Salze wird schweflige Säure als Gas frei, und im Rückstande hat man ein neutrales, schwefelsaures Salz.

d) Freie schweflige Säure wird man stets an ihrem stechenden Geruch, an ihrer Absorbirbarkeit durch Wasser und wässrige Alkalien und an ihrer Fähigkeit, Pflanzenfarbstoffe, z. B. Fernambuctinctur, zu bleichen, erkennen. Metallisches Zink löst sich in wässriger schwefliger Säure ohne Gasentwicklung. Schwefelwasserstoff gibt mit wässr. schwefl. Säure eine starke Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Von den Salzen der schwefligen Säure sind nur die der Alkalien in Wasser löslich. In ihren Lösungen bewirken Chlorbaryum, Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd weisse, in verdünnter Salpetersäure lösliche Niederschläge. Silber-, Quecksilbersalze, Goldchlorid, Chromsäure, Arsensäure werden namentlich beim Erwärmen reducirt, indem sich Schwefelsäure bildet. Als sehr empfindliche Reactionen für schweflige Säure und ihre Salze dienen: 1) Zink und Salzsäure, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt; 2) Jodsaures Natron und Stärkekleister, wobei blaues Jodamylon sich bildet. Concentrirtere Lösungen von schwefligsauren Salzen entwickeln beim Uebergiessen mit Salzsäure, namentlich bei gelindem Erwärmen, schwefligsaures Gas. Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure geschieht entweder nach §. 199. S. 158, oder durch Einleiten von Chlor und Bestimmung als Schwefelsäure.

e) Am häufigsten kommen freie Schwefelsäure und schwefelsaure Salze zur analytischen Nachweisung und Bestimmung.

Freie Schwefelsäure im concentrirteren Zustande, z. B. als eng-
-sche Schwefelsäure, ist charakterisirt durch ihre ölige Consistenz, ihr hohes
pecif. Gewicht, durch die Wärmeentwickelung beim Mischen mit Wasser, urch ihre verkohlende Einwirkung auf Holz, Zucker u. s. w., durch ire Verflüchtigung in dicken, weissen Dämpfen beim Sieden an der uft, durch ihre Fähigkeit, beim Kochen mit metallischem Quecksilber hweflige Säure zu entwickeln.

Im verdünnteren Zustande oder gemischt mit anderen flüssigen Subanzen kann dieselbe durch vorsichtiges Verdampfen im Wasser- und uletzt im Sandbade concentrirt werden, wobei sie dann durch die obien Eigenschaften und die noch zu nennenden Reactionen ihrer löschen Salze diagnosticirt werden kann.

Von den Salzen der Schwefelsäure zeichnen sich die des aryts und Bleies und die basischen schwefelsauren Salze des Chromoxyds, isenoxyds, Quecksilberoxyds u. s. w. durch ihre Un-, resp. Schwerlösechkeit in Wasser aus; auch schwefelsaurer Strontian und Kalk sind ehr schwer in Wasser löslich, letzterer jedoch ziemlich leicht löslich ı Salzsäure. In Alkohol sind fast alle schwefelsauren Salze, selbst die er Alkalien unlöslich.

Als hauptsächlichstes Reagens auf die in Wasser oder verdünnter alzsäure löslichen schwefelsauren Salze, sowie auf freie Schwefelsäure ienen daher die löslichen Baryt-Salze, namentlich Chlorbaryum, elches damit einen weissen, in Säuren selbst beim Kochen fast ganz nlöslichen Niederschlag erzeugt, weshalb dasselbe auch zur Ausfällung nd quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure benutzt wird. Der rhaltene schwefelsaure Baryt wird auf schwedisches Filtrirpapier abltrirt, gut ausgewaschen, und schliesslich das Filter verbrannt, die Kohle nit Schwefelsäure und Salpetersäure befeuchtet und sammt dem Niederchlag noch einmal geglüht.

Um in den in Wasser und Säuren unlöslichen schwefelsauren Sal-n die Schwefelsäure nachzuweisen und zu bestimmen, werden dieselen mit einer Mischung von reinem kohlensaurem Natronkali geschmolen, mit warmem, destillirtem Wasser behandelt, und das Filtrat nach usatz von Salzsäure mit Chlorbaryum-Lösung versetzt.

Desselben Verfahrens kann man sich auch zur Nachweisung der chwefelsäure in organischen Verbindungen, z. B. bei den Aetherschwefelsäuren, bedienen; oder man kocht solche Verbindungen mit etwas conentrirter Salpetersäure oder Königswasser, verdünnt dann mit Wasser nd prüft mit Chlorbaryum-Lösung.

f) Die Nachweisung von Schwefelwasserstoff als Gas und aborbirt in Flüssigkeiten geschieht:

1) durch den Geruch nach faulen Eiern;

2) durch die Wirkung desselben auf Metallsalze, wobei namentlich essigsaures Blei auf einem Streifen Papier intensiv schwarzes Schwefelblei oft von metallischem Glanz ergibt. Eine Auflösung von arseniger Säure in wässriger Salzsäure gibt gelbes Schwefelarsen.

3) Ein mit wässrigem Ammoniak oder Kali und einem Tropfen Nitroprussidnatrium-Lösung befeuchteter Papierstreif wird durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser intensiv violettblau oder purpurfarbig.

(Man kann solche mit alkalischer Lösung von Nitroprussidnatrium getränkte Papiere nach dem Trocknen in verschlossenen Gläsern selbst längere Zeit aufbewahren.)

4) Schwefelwasserstoffgas wird durch wässrige Alkali-Lösungen absorbirt, unter Bildung von löslichem Schwefelmetall. Letzteres reagirt dann wieder sehr empfindlich auf die Nitroprussidkalium-Lösung.

Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs als Gas, oder in wässriger Lösung, z. B. in Mineralwässern, geschieht entweder maassanalytisch durch eine Lösung von Jod in Jodkalium, die 1 Gramm Jod in 1 Liter Flüssigkeit enthält, oder durch Fällung mit einer wässrig-salzsauren Lösung von arseniger Säure. Der entstehende gelbe Niederschlag von Schwefelarsenik wird nach längerem Stehen abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen. 100 Theile desselben entsprechen 41,46 Schwefelwasserstoff.

5) Bei der Nachweisung von Schwefelmetallen ist vor Allem zu berücksichtigen, dass nur die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind; dass diese Lösungen alkalisch reagiren, mit den Lösungen der schweren Metallsalze verschieden gefärbte, meist schwarze Niederschläge geben, dass dieselben durch Nitroprussidnatrium-Lösung intensiv blauviolett oder purpurfarbig werden und auf Zusatz von Salzsäure mit oder ohne Schwefel-Abscheidung Schwefelwasserstoff entwickeln.

Die in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle werden theils durch Kochen mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung, theils durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure unter Entwickelung von Untersalpetersäure, salpetriger Säure und Stickoxydgas zersetzt. In letzteren Fällen bildet sich aus einem Theile des Schwefels Schwefelsäure, die sich mit dem entstehenden Metalloxyde verbindet. Einige wenige Schwefelmetalle, wie z. B. Schwefelquecksilber, lösen sich erst durch Kochen mit Königswasser, gleichfalls unter Bildung von Schwefelsäure, auf. Viele Schwefelmetalle geben beim Erhitzen in einer trockenen, offenen Glasröhre schweflige Säure. Alle werden durch Schmelzen mit salpetersauren oder chlorsauren Alkalien am besten unter Zusatz von kohlensaurem Natronkali zersetzt, und ihr Schwefel dabei in Schwefelsäure übergeführt, welche letztere dann mit den Alkalien in Wasser lösliche Verbindungen bildet.

Dieselbe Zersetzung und Oxydation erfolgt auch durch Kochen mit hlorsaurem Kali und Salzsäure oder Salpetersäure.

Die quantitative Bestimmung des an Metalle gebundenen Schwefels eschieht meistens durch Ueberführung desselben in Schwefelsäure und Bestimmung dieser letzteren als Baryt-Salz, und zwar entweder durch chmelzen der betreffenden Schwefelmetalle mit Gemengen von reinen ohlensauren und chlorsauren Alkalien, oder durch Behandlung derelben mit rauchender Salpetersäure, Königswasser, oder mittelst Chlor n alkalischen Flüssigkeiten.

In gerichtlich-chemischer Hinsicht kann die Nachweisung §. 223.
on Schwefelsäure bei Vergiftungen Gegenstand der Untersuchung weren; in polizeilicher Beziehung die Nachweisung der Schwefelsäure in Essig u. s. w.

In ersterer Beziehung ist vor Allem zu beachten, dass concentrirte chwefelsäure heftig zerstörend auf organisirte Gewebe wirkt. Es weren daher die Spuren der Säure an den Lippen, der Zunge, dem Gauien, Schlund, Magen und Darmkanal mehr oder minder in Form von orrodirten Flecken, ulcerirten Schorfen von schwarzer Farbe u. s. w. u bemerken, und in deren Umgebung die Erscheinungen der Entzünung vorhanden sein u. s. w.

Zur Nachweisung der Schwefelsäure laugt man die betreffenden Gewebstheile mit einer Mischung von Wasser und Weingeist aus, conentrirt den Auszug im Wasserbade und prüft dann in folgender Weise.

1) Beim Mischen des möglichst concentrirten Verdampfungs-Rücktandes mit Wasser erwärmt sich die Mischung; beim Kochen entweichen icke weisse stickend riechende Dämpfe.

2) Die durch Zumischung von Wasser verdünnte Lösung gibt mit Chlorbaryum eine reichliche, in zugesetzter Salzsäure unlösliche Fällung on schwefelsaurem Baryt. Diese Fällung abfiltrirt, mit Wasser ausgevaschen und getrocknet, hierauf mit etwas Kohle gemischt und auf der Kohle vor dem Löthrohr geglüht gibt Schwefelbaryum, welches mit einien Tropfen Salzsäure befeuchtet Schwefelwasserstoff entwickelt.

3) Der Rest der concentrirten Flüssigkeit wird mit einigen Kügelhen metallischen Quecksilbers im Glasröhrchen gekocht, und in den reien Raum des Röhrchens ein mit jodsaurem Natron und Stärkmehlleister bestrichener Papierstreifen gehalten. Wird derselbe blau gefärbt, o hat sich schweflige Säure entwickelt, deren Auftreten das Vorhandenein freier Schwefelsäure voraussetzt.

In derselben Weise kann auch freie Schwefelsäure im Essig, ferner n flüssigen Nahrungsmitteln und im Wasser entdeckt werden.

Selen. Se. = 39,5.

§. 224. Das Selen (von σελήνη Mond) wurde im Jahre 1817 von Berzelius in dem Schlamme einer schwedischen Schwefelsäurefabrik zuerst entdeckt.

Es ist ein ziemlich selten vorkommendes Element und findet sich meistens in Begleitung von Schwefel in einigen Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupfererzen und im vulkanischen Schwefel der Liparischen Inseln.

Die Darstellung desselben geschieht in der Regel durch Schmelzen der selenhaltigen Stoffe mit kohlensaurem Kali und Kohle. Das gebildete Selenkalium wird in Wasser gelöst, und die erhaltene Lösung der Luft ausgesetzt, wobei sich das Selen unter Oxydation des Kalium abscheidet. Nach dem Trocknen wird es zur Reinigung destillirt. Oder man glüht den selenhaltigen Schwefel mit Braunstein, wobei schweflige Säure entweicht, Selen sublimirt und Schwefelmangan zurückbleibt.

Oder man schmilzt das schwefelhaltige Selen mit einer Mischung aus Salpeter und kohlensaurem Kali, kocht mit verdünnter Salzsäure und leitet schwefligsaures Gas in die Auflösung. Die selenige Säure wird dadurch reducirt und als rothes Pulver gefällt, welches dann umgeschmolzen wird.

§. 225. Das Selen zeigt in vieler Hinsicht sehr viel Uebereinstimmung mit dem Schwefel. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von muschligem Bruch und in Masse von fast schwarzer Farbe. In dünnen Schichten oder als Pulver ist es roth. Sein spec. Gewicht ist 4,3. Es schmilzt bei 250° und erstarrt bei sehr langsamer Abkühlung zu einer bleigrauen körnigen Masse von 4,8 spec. Gew. Längere Zeit auf + 100 erwärmt wird es weich und lässt sich gleich dem amorphen Schwefel in Fäden ziehen. — Es ist unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether u. s. w., löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure, indem es derselben eine grünliche Farbe ertheilt. Wasser schlägt es aus dieser Lösung als röthliches Pulver nieder. Bei höheren Temperaturgraden fängt es an zu kochen und bildet unter Verflüchtigung einen gelben Dampf, der sich an kalten Körpern als feines, rothes Pulver absetzt. Bei Zutritt der Luft erhitzt verbrennt es zu Selenoxyd, welches einen durchdringenden Geruch nach faulem Rettig besitzt. Es bildet ausserdem noch:

1) eine selenige Säure $SeO_2 = \begin{array}{r} 71{,}24\ Se \\ 28{,}76\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, die durch Verbrennen des Selens in überschüssigem Sauerstoff, oder durch Kochen desselben mit Salpetersäure oder Königswasser krystallisirt erhalten werden kann. Sie löst sich leicht in Wasser und auch in Alkohol.

2) eine Selensäure $SeO_3 = \frac{62,28\ Se}{37,72\ O} \over 100,00$, die als Salz beim Schmelzen desselben mit salpetersaurem Kali entsteht. Sie bildet gleich der Schwefelsäure mit Baryt und Bleioxyd unlösliche Verbindungen, wird in höheren Temperaturen (300°) in Sauerstoff und selenige Säure zersetzt, noch schneller durch Kochen mit Salzsäure unter Chlor-Entwickelung.

Auch mit Wasserstoff verbindet sich das Selen unter ganz ähnlichen Verhältnissen wie der Schwefel und bildet damit das Selenwasserstoffgas HSe, welches eingeathmet die Schleimhäute sehr alterirt und einen dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch besitzt.

Mit Chlor bildet es: Se_2Cl und $SeCl_2$.

Mit Schwefel: SeS_2 und SeS_3.

Zur analytischen Nachweisung kommt das Selen nur selten. §. 226.
Alle Verbindungen desselben geben beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle den charakteristischen Geruch des Selenoxyds und hinterlassen eine geschmolzene Masse, die mit Salzsäure befeuchtet Selenwasserstoff entwickelt. Die Auflösungen der selenigen Säure werden durch schweflige Säure beim Erwärmen tief roth gefärbt unter Ausscheidung von feinzertheiltem Selen. Schwefelwasserstoff liefert mit denselben gelbes Schwefelselen (SeS_2), welches nach einigem Stehen orangefarben wird. Metallisches Zink reducirt daraus rothes Selen.

Selensäure wird, wie schon oben erwähnt, durch Baryt- und Bleisalze gefällt. Die Niederschläge sind weiss. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff besitzen auf die Selensäure keine Einwirkung, wohl aber kochende Salzsäure.

Die quantitative Bestimmung geschieht meistens als Selen durch Fällung der selenigen Säure mittelst schwefliger Säure, Kochen, Filtriren, Trocknen und Reinigen. Dieser Fällung geht bisweilen die von Schwefelselen voraus, welches letztere durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wieder gelöst werden kann.

Tellur. Te. = 64,2.

Das im Jahre 1782 von Müller von Reichenstein entdeckte, im §. 227.
Ganzen nur sparsam vorkommende Tellur hat mit dem Selen und Schwefel viel Uebereinstimmendes. Es findet sich selten im unverbundenen Zustande; meistens in Verbindung mit Gold, Silber, Wismuth und Blei. (Schrifterz: $AgAuTe_2$ in Siebenbürgen; Hessit: AgTe; Tetradymit: $BiS_3 + 2BiTe_3$; Altait: PbTe in Ungarn, Siebenbürgen und am Altai.)

In seinen physikalischen Eigenschaften nähert sich das Tellur sehr den Metallen. Es ist zinnweiss, metallglänzend, von blättrig-krystallinischem Gefüge, besitzt ein spec. Gew. von 6,258, schmilzt so leicht wie Antimon, ist in starker Glühhitze flüchtig. An der Luft erhitzt verbrennt es ohne Geruch mit blauer Flamme zu telluriger Säure, die als dicker weisser Rauch auftritt. Es ist ein Halbleiter der Elektricität.

Mit concentrirtem Aetzkali gekocht löst es sich unter Bildung von Tellurkalium und tellurigsaurem Kali auf. Die weinrothe Auflösung lässt beim Verdünnen mit Wasser, mehr noch beim Behandeln mit schwefliger Säure das Tellur als graues amorphes Pulver fallen. Dieses kann nach dem Auswaschen und Trocknen geschmolzen, oder in einem Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom destillirt werden. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne sich zu oxydiren, indem es dieselbe schön purpurroth färbt.

Mit Sauerstoff bildet das Tellur

1) Tellurige Säure TeO_2 = 80,04 Te, 19,96 O, 100,00,

2) Tellursäure TeO_3 = 72,71 Te, 27,29 O, 100,00, die sich unter ganz ähnlichen Verhältnissen bilden, wie die entsprechenden Oxydationsstufen des Selens. Sie sind in Wasser löslich. Mit Wasserstoff bildet es in analoger Weise das Tellurwasserstoffgas HTe.

Auch mit Chlor, Brom und Jod, mit Fluor, Schwefel und Selen hat man dasselbe verbunden.

§. 228. Die analytische Nachweisung des Tellurs in seinen natürlich vorkommenden Verbindungen, sowie die Erkennung desselben im unverbundenen Zustande, gründet sich hauptsächlich auf sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Aetzkali.

Aus den Auflösungen der tellurigen Säure und ihrer Salze fällt schweflige Säure das Tellur als schwarzes, beim Reiben Metallglanz annehmendes Pulver. Schwefelwasserstoff fällt aus den angesäuerten Lösungen braunschwarzes Schwefeltellur (TeS_2), welches in Schwefelammonium löslich ist.

Tellursäure wird durch Schwefelwasserstoff nur nach längerer Einwirkung und durch wiederholtes Erwärmen (wahrscheinlich als TeS_2) gefällt. Schweflige Säure fällt beim Erwärmen schwarzes Tellur. (Unterschied von Selensäure.) Kochende Salzsäure bildet damit unter Chlor-Entwickelung tellurige Säure. Chlorbaryum gibt mit tellursauren Alkalien einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Phosphor. P. = 31.

Der Phosphor wurde 1669 von Brandt entdeckt, später von Kunkel dessen Bereitungsweise veröffentlicht. Beide gewannen ihn aus Harn. Gahn und Scheele wiesen nach, dass das Material für seine Gewinnung in den Knochen viel reichlicher als im Harn vorhanden sei, und stellten ihn zuerst daraus dar. §. 229.

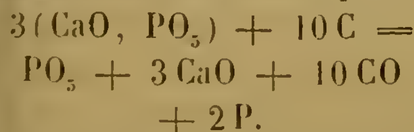
Der Phosphor findet sich natürlich nur in der Form von phosphorsauren Salzen des Kalks (Apatit, Phosphorit, Osteolith), der Thonerde (Wavellit), des Eisenoxyds und Eisenoxyduls (Vivianit, Anglarit, Kakoxen u. s. w.), des Bleioxyds (Pyromorphit), des Kupferoxyds (Libethenit, Phosphorochalcit) u. s. w. u. s. w.; ferner im Pflanzen- und Thierorganismus in der Form von phosphorsaurem Kalk, Magnesia, Kali und Natron, welche zu den wichtigsten anorganischen Bestandtheilen des Organismus zählen. Am reichlichsten ist er als phosphorsaurer Kalk in den Knochen vorhanden.

Die Darstellung desselben geschieht meistens nur im Grossen in Fabriken. Die Knochen werden zu diesem Behufe entweder calcinirt, d. h. durch Glühen deren organische Bestandtheile (Gelatine und Fett) zerstört, oder, wenn ihr Leimgehalt benutzt werden soll, mit Salzsäure extrahirt, wobei sich saurer phosphors. Kalk löst. Die im ersteren Fall zurückbleibende, etwa 80 % phosphorsauren Kalk enthaltende Knochenasche wird mit mässig concentrirter Schwefelsäure behandelt. §. 230.



$$PO_5 + 3\,CaO + 2\,SO_3,\ HO = 2(CaO,\ SO_3) + PO_5\,CaO,\ 2\,HO.$$

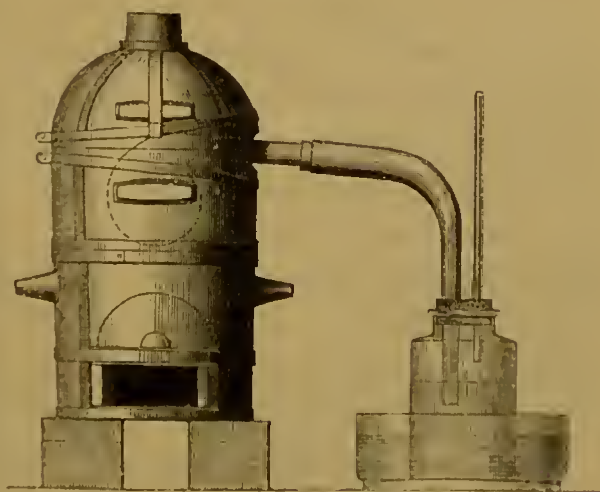
Der in der Flüssigkeit leicht lösliche saure phosphorsaure Kalk wird von dem schwer löslichen schwefelsauren Kalk durch Filtration getrennt, unter Zusatz von feiner Holzkohle zur Trockne verdampft und schliesslich in Retorten aus feuerfestem Thon einer starken Glühhitze ausgesetzt. Es entsteht zuerst einbasisch phosphorsaurer Kalk ($CaO,\ PO_5$), und dieser zersetzt sich dann mit der Kohle in dreibasisch phosphorsauren Kalk, Kohlenoxydgas und freien Phosphor.



$$3(CaO,\ PO_5) + 10\,C = PO_5 + 3\,CaO + 10\,CO + 2\,P.$$

Der Phosphor destillirt bei möglichst abgehaltener Luft über und wird unter Wasser aufgefangen (Fig. 48). Auch durch sehr starkes Glühen des phosphorsauren Kalks mit Quarz

Fig 48.



Darstellung von Phosphor.

(Kieselsäure) und Kohle wird Phosphor erhalten. Dabei bildet sich kie-selsaurer Kalk. (Wöhler.)

Der rohe Phosphor wird unter Wasser noch einmal umgeschmolzen und destillirt, oder durch Sämischleder gepresst, um ihn von Unreinig-keiten zu befreien. Schliesslich wird derselbe in Stangenform gebracht indem man ihn in geschmolzenem Zustand in Glasröhren aufsaugt und in denselben erstarren lässt.

§. 231. Der Phosphor ist frisch dargestellt weiss, durchscheinend, von 1,83 spec. Gewicht, gewöhnlich unkrystallisirt. Er lässt sich biegen und schneiden, wird aber nach längerem Liegen durch Beimischung von 1/600 Schwefel und bei einer Temperatur von + 30 bis + 35 spröde. Bei + 44° schmilzt er, bei 290° siedet er und bildet dabei farblose Dämpfe von 4,355 spec. Gew. Er entzündet sich sehr leicht bei Er-höhung der Temperatur und beim Reiben und verbrennt mit sehr hel leuchtender, dicke weisse Dämpfe von Phosphorsäure bildender Flamme. Geschmolzener Phosphor vermag namentlich unter Wasser oft ziemlich lange in diesem flüssigen Zustande zu verbleiben, selbst wenn sich die Temperatur allmählig auf 0° erniedriget; sowie man ihn aber mit einem festen Körper berührt, geht er alsbald unter Temperatur-Erhöhung in den festen Zustand über.

Der Phosphor verdampft schon bei ziemlich niederer Temperatur, und der Dampf leuchtet im Dunkeln. Diese Erscheinung findet nicht nur in gewöhnlicher Luft, sondern auch in wenig Luft enthaltenden Gasen und selbst unter der Luftpumpe statt, nicht dagegen im Torri-cellischen Vacuum oder in ganz reinem Wasserstoffgas, selbst nicht beim Erwärmen. (Schrötter.) Auch das Wasser oder sonstige Flüssigkeiten, in denen Phosphordampf absorbirt ist, zeigen dieses Leuchtver-mögen. Dieser Phosphordampf besitzt gleich dem Phosphor selbst und den niederen Oxyden des Phosphors bedeutende Reductionswirkung auf die Salze der edlen Metalle. [Wie man hievon Anwendung zur Ent-deckung des Phosphors, z. B. bei Vergiftungen, machen kann, wird bei dem analytischen Verhalten ausführlicher gezeigt werden.] Der Dampf besitzt einen eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruch. — Verschiedene Dämpfe und Gase, wie z. B. Terpentinöl, Aether, Kreosot, Schwefel-wasserstoff, Schwefelkohlenstoff u. s. w. können das Leuchten beeinträch-tigen oder ganz hindern. Ebenso vermindert sich dasselbe bei ver-stärktem Luftdruck, während Temperatur-Erhöhung dasselbe im Allge-meinen befördert. Dasselbe scheint demnach in einer partiellen Oxydation von Phosphordampf begründet zu sein, in Folge dessen sich Oxy-dations-Producte desselben und andererseits Ozon bilden.

Der Phosphor kann, wiewohl etwas schwierig, krystallisirt erhalten werden; er bildet Rhomben-Dodekaeder.

Wegen seiner Verdampfung an der Luft muss er stets unter Wasser aufbewahrt werden. Jedoch erfolgt auch in diesem Falle eine geringe Verdampfung, und der Dampf wird vom Wasser absorbirt. Wie Wasser, so verhalten sich auch andere Flüssigkeiten und wirken dadurch gleich dem Phosphorwasser höchst giftig. Fette und ätherische Oele, Alkohol, Aether, am meisten aber Schwefelkohlenstoff lösen denselben in verschiedener Menge auf.

Beim längeren Liegen unter Wasser überzieht er sich mit einer weissen Rinde von krystallinischem Phosphor.

Da der Phosphor wegen seiner Zähigkeit nicht pulverisirt werden kann, so muss man denselben, um ihn in fein zertheilten Zustand zu bringen, unter Wasser oder Weingeist (am besten mit Zusatz von etwas Harnstoff) schmelzen und in diesem Zustand in einer wohlverkorkten Flasche so lange schütteln, bis die Flüssigkeit so weit abgekühlt ist, dass die Phosphorkügelchen nicht mehr zusammenfliessen können. (Granuliren des Phosphors.)

Der gewöhnliche, eben beschriebene Phosphor ist höchst giftig (Phosphorbrei als Rattengift), und zwar um so mehr, je feiner er zertheilt ist. Insbesondere wirkt Wasser oder irgend eine mit Phosphordampf geschwängerte Flüssigkeit innerlich genossen sehr giftig, und es kann in diesen Fällen $1/2$ Gran lebensgefährlich werden. Im festen Zustand bewirkt derselbe intensive Entzündung mit Schorfbildung und selbst Perforation. — Als Gegenmittel dienen am besten Trinken von viel kalter Milch oder schleimigen Flüssigkeiten, gemischt mit Magnesiapulver. — Phosphordämpfe in Zündholzfabriken wirken ebenfalls sehr nachtheilig und erzeugen eine eigenthümliche Nekrose der Kieferknochen, namentlich bei Personen mit cariösen Zähnen. Gute Ventilation der Arbeitsräume ist daher dringend nöthig. Nebst dieser gewöhnlichen Form kann der Phosphor noch in zwei anderen Modificationen, einer rothen und einer schwarzen, erhalten werden.

Die rothe Modification, auch amorpher Phosphor genannt, wurde zuerst von Schrötter genauer erforscht. Sie entsteht sowohl unter Einfluss des Sonnenlichtes auf unter Wasser befindlichen Phosphor, als auch, und zwar in grösserer Menge, dadurch, dass Phosphor bei abgehaltener Luft einige Zeit lang einer Temperatur von etwa 245° C. ausgesetzt wird. Durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff werden geringe, demselben noch beigemischte Reste des gewöhnlichen Phosphors aufgelöst und beseitigt.

Durch diese Behandlung ist der Phosphor zu einem dunkelrothen, an der Luft nicht mehr verdampfenden Körper (gewöhnlich Pulver) geworden. Er zeigt sich jetzt nicht mehr so leicht entzündlich, hat ein spec. Gew. von 2,1, wird weder von Schwefelkohlenstoff, noch von den

übrigen den gewöhnlichen Phosphor in geringer Menge aufnehmenden Flüssigkeiten gelöst, ist geruchlos, leuchtet nicht im Dunkeln, ist nicht giftig und verwandelt sich erst bei einer Temperatur von 261° C. wieder in den gewöhnlichen Phosphor.

Eine dritte, bis jetzt noch wenig untersuchte Modification ist der schwarze Phosphor, der sich bildet, wenn geschmolzener reiner Phosphor von 70° C. rasch in eiskaltem Wasser abgekühlt wird. (Thenard.)

Der Phosphor wird nur sehr selten als innerliches Arzneimittel in Oel oder Aether gelöst (Oleum phosphoratum, 4 Gran per Unze, und Aether phosphoratus, 6 Gran per Unze enthaltend), häufiger äusserlich als Ol. phosph. zu Einreibungen in der Medicin angewendet. — Dagegen ist die Verwendung desselben zu den Reibzündhölzchen eine sehr bedeutende, und es werden jährlich in Frankreich allein etwa 72000 Pfund hiezu verbraucht. Die Masse der Zündhölzchen besteht gewöhnlich neben sehr fein zertheiltem Phosphor aus Leim oder Gummi und einem färbenden Metalloxyd, z. B. Braunstein, Smalte, Bleihyperoxyd, Eisenoxyd u. s. w.

In 100 Hölzchen ist in der Regel kaum 1 Gran Phosphor enthalten.

Auch zur Darstellung der Phosphorpaste (Mehlbrei mit fein zertheiltem Phosphor) und der Phosphorsäure wird der Phosphor angewendet.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

§. 232. 1) Phosphoroxyd P_2O hat man einen bei der Verbrennung des Phosphors bei mangelhaftem Luftzutritt entstehenden rothen Körper genannt, der in Wasser, Weingeist, Schwefelkohlenstoff u. s. w. unlöslich ist und gemengt mit gewöhnlichem gelbem Phosphor sich durch seine grosse Verbrennlichkeit auszeichnet. Nach Schrötters Untersuchungen soll jedoch dieser rothe Körper nichts Anderes, als ein unreiner, amorpher Phosphor sein.

§. 233. 2) Unterphosphorige Säure $PO = \begin{array}{r} 80{,}00\ P \\ 20{,}00\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ entsteht neben Phosphorwasserstoff beim Kochen von Phosphor mit nicht zu verdünnten Lösungen kaustischer Alkalien oder Erden; oder unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wenn Schwefelbaryum-Lösung mit Phosphor gekocht wird. Aus den krystallisirbaren Verbindungen derselben mit Baryt oder Kalk kann das Hydrat dieser Säure durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden werden. Die wässrige Lösung, im Wasserbade und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt liefert das Hydrat $PO + 3HO$ als syrupöse geruchlose Flüssigkeit. Die concentrirte Lösung des Hydrats zersetzt sich beim Kochen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff. Die Lösung wirkt stark reducirend: Schwefelsäure wird dadurch zu schwefliger Säure und selbst theilweise zu Schwefel reducirt. Aus vielen Metalloxydsalzen wird Metall abgeschieden.

Die Salze dieser Säure sind nach der Formel PO, MO, 2 HO zusammengesetzt. Sie werden beim Kochen, namentlich bei Anwesenheit von freien Alkalien, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung phosphorsaurer Salze zersetzt.

3) Phosphorige Säure $PO_3 = \begin{array}{r} 66,67 \text{ P} \\ 33,33 \text{ O} \\ \hline 100,00 \end{array}$ entsteht beim langsamen Verdampfen des Phosphors an der Luft, oder bei der Zersetzung des Phosphorchlorürs (PCl_3) durch Wasser. ($PCl_3 + 3HO = PO_3 + 3HCl$). §. 234.

Diese Säure kann wasserfrei erhalten werden, wenn man über gelinde erwärmten Phosphor in einer langen trockenen Glasröhre getrocknete atmosphärische Luft in langsamem Strome leitet. Sie verdichtet sich dann in dem kälteren Theil der Röhre als weisse, schneeartige, knoblauchartig riechende, leicht Wasser anziehende, in der Hitze flüchtige, durch Temperaturerhöhung bei Luftzutritt erglühende Masse.

In wässriger Lösung erhält man sie leicht, wenn zu unter Wasser befindlichem Phosphor unter Abkühlung langsam Chlorgas mit der Vorsicht geleitet wird, dass letzteres nicht im Ueberschuss zugegen ist. Durch Eindampfen wird die entstandene Salzsäure verflüchtigt, während das nicht flüchtige Hydrat der phosphorigen Säure zurückbleibt. Es wird zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei man Krystalle des Hydrats von der Zusammensetzung PO_3, 3 HO erhält.

An der Luft geht diese Säure nach und nach in Phosphorsäure über. Beim Erhitzen des concentrirten Hydrats wird Wasser zerlegt und Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure gebildet. Auch wirkt sie gleich der vorigen Säure stark reducirend. Nach Versuchen von Wöhler und Frerichs scheint dieselbe giftige, jedoch keine stark ätzende Wirkung zu besitzen.

Sie bildet neutrale und saure Salze. Erstere enthalten 2 Aeq. MO und 1 HO, letztere 1 MO und 2 HO (Wurtz).

Mit dem Namen phosphatige Säure hat man früher ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure bezeichnet, welches entsteht, wenn Phosphor bei mangelhaftem Zutritt feuchter Luft sich allmählig oxydirt.

4) Phosphorsäure $PO_5 = \begin{array}{r} 44,44 \text{ P} \\ 55,56 \text{ O} \\ \hline 100,00 \end{array}$ entsteht beim vollständigen Verbrennen des Phosphors in Luft oder reinem Sauerstoff, beim Erhitzen von Phosphor mit Salpetersäure, beim Zusammenkommen von Phosphorchlorid (PCl_5) mit Wasser, bei der allmähligen Einwirkung von Luft und Alkalien auf Phosphor und dessen niederere Oxydationsstufen. §. 235.

Die Phosphorsäure kann wasserfrei und in 3 verschiedenen Modi-

ficationen, als gewöhnliches Hydrat (c Phosphorsäure), Pyrophosphor-säure (b Phosphorsäure) und Metaphosphorsäure (a Phosphorsäure) erhalten werden.

a) wasserfreie Phosphorsäure erhält man nur durch Verbrennen von Phosphor in trockner Luft oder trocknem Sauerstoff, am besten in einem grossen, mit Sauerstoff gespeisten Glasballon oder unter einer Glasglocke. Um die Beimischung von phosphoriger Säure zu vermeiden, ist es nöthig, nicht zu viel Phosphor auf einmal zu verbrennen und den Sauerstoff in raschem Strom zuzuführen.

Das gebildete Product sammelt sich als weisse flockige Masse an den Wänden und dem Boden des Gefässes und wird so schnell als möglich in ein vollkommen trocknes, luftdicht verschliessbares Gefäss gebracht. An feuchter Luft zerfliesst das Präparat alsbald durch Wasseranziehung; in Wasser geworfen zischt es wie glühendes Metall. Die wasserfreie Phosphorsäure wirkt durch ihre grosse Neigung sich mit Wasser zu verbinden, auf viele Stoffe wasserentziehend und vermag selbst vielen organischen Stoffen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie dieselben Wasser bilden, zu entziehen. Sie bildet mit Wasser 3 Hydrate und mit den Basen 3 Reihen von Salzen.

§. 236. Gewöhnliches Phosphorsäurehydrat, auch dreibasische oder c Phosphorsäure genannt, $PO_5 + 3HO = \frac{67{,}08\ PO_5}{32{,}92\ HO}$, ist diejenige Wasserverbindung, in welche sowohl die wasserfreie Säure, als die beiden anderen Hydrate allmählig übergehen, wenn die zureichende Wassermenge vorhanden ist.

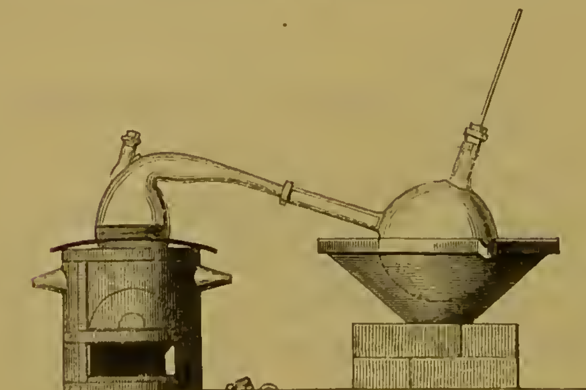
$$\underline{\begin{array}{r}67{,}08\ PO_5\\32{,}92\ HO\end{array}}\quad 100{,}00$$

Man stellt sie entweder durch Oxydation des Phosphors mit heisser mässig concentrirter Salpetersäure dar, oder indem man gebrannte Knochen mit Schwefelsäure behandelt.

Im ersteren Falle heisst sie Acidum phosphoricum purum s. e Phosphoro paratum, und man erhält sie in folgender Weise.

In eine tubulirte Retorte, die mit einer Vorlage (Fig. 49) versehen ist, bringt man etwa 12 Unzen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und von 1 Unze in kleine Stückchen zerschnittenem und unter Wasser liegendem Phosphor etwa 2—3 Stückchen. Man erwärmt nun mittelst eines Sand- oder Wasserbades gelinde, bis der zuerst eingetragene Phosphor

Fig. 49.



Darstellung von Acid. phosphoric. purum.

aufgelöst ist. Dann trägt man nach und nach (stets mittelst einer Pincette) durch den Tubulus der Retorte neue Phosphorstückchen nach, bis schliesslich die ganze Menge desselben sich in der Retorte befindet. Sollte die Auflösung desselben schliesslich nicht mehr vor sich gehen, so kann man allmählig noch etwas Salpetersäure, und zwar zuerst den etwa in die Vorlage überdestillirten Antheil in die Retorte eintragen. Unter Entwicklung von Stickoxydgas entsteht hiebei Phosphorsäure, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt.



$$3\,P + 5\,NO_5 = 3\,PO_5 + 5\,NO_2.$$

Man verdampft sodann die erhaltene Lösung in einer Platinschale (weil Porzellan von der concentrirten Säure angegriffen wird) bis zur Syrupconsistenz, prüft einen kleinen Theil, ob er frei von phosphoriger und Salpetersäure ist (siehe unten), und verdünnt, wenn dieses nicht der Fall ist, mit so viel Wasser, bis die Säure das gewünschte spec. Gewicht hat. Da der käufliche Phosphor bisweilen Arsenik enthält, und dieser in das Präparat übergehen kann, so schreiben gewöhnlich die Pharmakopöen vor, die Flüssigkeit zuvor noch mit einem Ueberschusse frisch bereiteten Schwefelwasserstoffwassers versetzt, in einem verschliessbaren Gefässe einige Tage stehen zu lassen, sie, von einer etwa entstandenen Ausscheidung abfiltrirt, nochmals abzudampfen und nun erst mit Wasser zu verdünnen.

Nach der preuss. und östreich. Pharmakopöe soll das spec. Gewicht 1,12—1,13 sein; solche Flüssigkeit enthält dann 16% wasserfreie Phosphorsäure. Nach der bair. Pharmakopöe besitzt sie 1,15—1,16 spec. Gew. mit 22,5% Gehalt an PO_5.

Wird die nach obiger Vorschrift bereitete Säure, bis zur Syrupconsistenz abgedampft, längere Zeit aufbewahrt, so bilden sich in derselben nicht selten bis 1 Zoll lange Krystalle von glasartigem Glanze. Sie ist vollkommen geruchlos, von rein saurem Geschmack, schmilzt bei starkem Erhitzen und verdampft dabei in geringer Menge; sie bildet dann nach dem Erkalten eine glasartige Masse, die, wenn das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt wurde, nur noch ein Aeq. Wasser besitzt und Metaphosphorsäure ist. *(Acid. phosphor. glaciale.)* Dieses letzte Aequivalent Wasser kann aber durch Glühen nicht entfernt werden. Dieses Präparat zieht Feuchtigkeit aus der Luft ziemlich rasch an und wandelt sich dadurch allmählig in zweibasische und schliesslich in dreibasische Phosphorsäure um. Rasch erfolgt diese Umwandlung durch Behandeln desselben mit warmem Wasser. Auch aus gebrannten Knochen lässt sich, wiewohl etwas schwieriger, eine ziemlich reine Phosphorsäure *(Acid. phosphor. ex ossibus)* bereiten.

Die sächs. Pharmakopöe gestattet die Anwendung einer solchen Säure.

Gleiche Theile Knochenasche und arsenfreier Schwefelsäure, welche letztere mit dem 6fachen Gewichte Wasser verdünnt wird, werden digerirt. Der gebildete schwefel-

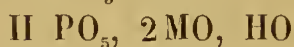
saure Kalk wird durch Coliren entfernt, und die gewonnene Flüssigkeit bis zur Syr dicke abgedampft. Sie wird hierauf mit ihrem doppelten Gewichte Weingeist v 0,854 spec. Gew. übergossen, wobei der letzte Antheil von schwefelsaurem Ka sowie der saure phosphorsaure Kalk (letzterer durch Uebergang in freie Phosph säure und in neutrales Salz $PO_5 + 2\,CaO$) unlöslich werden. Nach Entfernung d ser letzteren wird der Weingeist durch starkes Eindampfen und Erhitzen entfer und das in der Regel noch etwas Kalk, Bittererde und Spuren von Schwefelsäure e haltende Präparat in so viel Wasser gelöst, bis die Flüssigkeit 1,13 spec. Gew. zei

Die östr. Pharmakopöe gestattet ebenfalls die Darstellung der verdünnten Sä aus dem käuflichen Acid. phosphor. glaciale, verlangt aber, dass dieselbe frei v Arsenik, Schwefelsäure, Salpetersäure und phosphoriger Säure sei und nur we Kalk und Magnesia enthalte.

Endlich kann die wasserhaltige Phosphorsäure auch durch Z setzung von phosphorsaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff rein halten werden. Die gewöhnliche Phosphorsäure bildet mit den Bas dreierlei Salze, in denen entweder alle drei Wasseratome des Hydr durch Metalloxyd vertreten sind (sogen. basische phosphorsaure Salz oder nur 2 derselben (neutrale phosphorsaure Salze), oder endlich n 1 Aeq. Wasser durch Basis ersetzt ist. Das Schema dieser Salze ist dahe



I $PO_5, 3\,MO$



II $PO_5, 2\,MO, HO$



III $PO_5, MO, 2\,HO$.

Letztere beiden Kategorieen kommen hauptsächlich nur bei den kalien und den sogen. Erdmetallen vor; erstere hauptsächlich bei Verbindung der Phosphorsäure mit schweren Metalloxyden. Bei d Alkalien, alkalischen Erden und manchen schweren Metalloxyden ist das dritte Aequivalent Basis Ammoniak; z. B. phosphorsaure Ammonia Magnesia $= PO_5, 2\,MgO, AmO$.

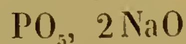
§. 237. Die **Pyrophosphorsäure** $PO_5, 2\,HO$, auch bPhosphorsäure o zweibasische Phosphorsäure genannt, entsteht aus der vorigen, wenn d selbe so weit abgedampft und erhitzt wird, bis dieselbe eine Temperat von $+ 213°$ C. angenommen hat. Auch durch Zerlegung von py phosphorsaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff kann sie im verdün ten Zustande erhalten werden. Man darf sie jedoch in diesem Zustan keiner höheren Temperatur aussetzen, indem sie sonst in PO_5, 3 übergeht.

Sie bildet nur zweierlei Salze: neutrale nach der Formel PO_5, 2 und saure nach der Formel PO_5, MO, HO zusammengesetzt.

Man erhält die neutralen durch Glühen der neutralen 1 Aeq. enthaltenden dreibasischen Salze, oder der ammoniakhaltigen basischen, z.



$PO_5, 2\,NaO, HO$ gibt

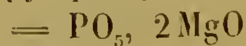


$PO_5, 2\,NaO$

(neutr. phosphors. Natron) (neutr. pyrophosphors. Natron



$PO_5, 2\,MgO, AmO$.



$= PO_5, 2\,MgO$

(dreibas. phosphors. Ammon.-Magnesia) (pyrophosphors. Magnesia

Die in Wasser löslichen pyrophosphorsauren Alkalien, mit den Salzen der alkalischen Erden, oder mit schweren Metallsalzen zusammengebracht, geben in Folge gegenseitiger Zersetzung Niederschläge der betreffenden pyrophosphorsauren Salze.

Als charakteristischer Unterschied zwischen den dreibasisch und zweibasisch phosphorsauren Salzen gilt namentlich die Bildung der betreffenden Silbersalze. Das dreibasisch phosphorsaure Silberoxyd ist gelb, während das zweibasische weiss ist. Es ist zugleich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron unlöslich, wodurch es sich von dem ebenfalls weissen metaphosphorsauren Silberoxyd unterscheidet. Letzteres ist nämlich in metaphosphorsaurem Natron löslich.

Metaphosphorsäure PO_5, HO, auch einbasische oder a Phosphorsäure genannt, entsteht durch Rothglühen der drei- oder zweibasischen Phosphorsäure, oder durch Zerlegung von metaphosphorsaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff. Auch diese Säure wandelt sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösung, sowie durch Schmelzen mit Alkalien in die gewöhnliche Phosphorsäure um. §. 238.

Sie unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden hauptsächlich dadurch, dass sie Eiweiss fällt, dass Chlorbaryum in der freien Säure einen Niederschlag hervorbringt, und dass ihr Silbersalz in metaphosphorsaurem Natron löslich ist.

Man hat in der neueren Zeit 5 verschiedene Modificationen dieser Metaphosphorsäure angenommen:

Monometaphosphorsäure	PO_5, HO
Dimetaphosphorsäure	2 (PO_5, HO)
Trimetaphosphorsäure	3 (PO_5, HO)
Tetrametaphosphorsäure	4 (PO_5, HO)
Hexametaphosphorsäure	6 (PO_5, HO),

so dass also diese 5 Säuren im Verhältnisse des Polymerismus zu einander stehen.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Gengembre entdeckte 1783, indem er Phosphor mit Kalilauge kochte, das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas. Davy wies dann eine nicht von selbst sich entzündende Verbindung beider Elemente nach. Rose zeigte, dass beide Gase einerlei Zusammensetzung besitzen und sich in einander umwandeln lassen. Er nahm an, dass dieselben sich durch ihren Molecularzustand unterscheiden. Endlich wies Paul Thenard in der neuesten Zeit nach, dass es 3 verschiedene Verbindungen von Phosphor mit Wasserstoff gebe, und dass 2 derselben gemengt vorkommen können. §. 239.

a) Fester Phosphorwasserstoff P_2H bildet sich gewöhnli bei der Zersetzung des flüssigen, oder gasförmigen Phosphorwasserstof Am leichtesten erhält man ihn bei der Zerlegung von Phosphorcalci durch ganz verdünnte Salzsäure als grüngelben Rückstand.

Er soll bei abgehaltener Luft bis auf 175° erhitzt werden könn ohne sich zu zersetzen. Mit chlorsaurem Kali, mit Kupferoxyd, od Silberoxyd erhitzt detonirt er. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt sich in verschiedene theils wasserstofffreie, theils wasserstoffhaltige Ve bindungen, nämlich in P_2O, PH_3 PO und freien H.

b) Flüssiger Phosphorwasserstoff PH_2 entsteht bei der Ze setzung von Phosphorkalium oder Phosphorcalcium mit Wasser.



$$Ca_2P + 2HO = 2CaO, + PH_2.$$

Das hiebei sich entwickelnde Gas wird bei vollständig abgehalten Luft durch eine in einer Kältemischung stehende Verdichtungsröh geleitet, wobei sich obige Verbindung als farblose Flüssigkeit ansamme Diese Flüssigkeit zersetzt sich bei + 30°; ferner durch Einwirku von Terpentinöl, Salzsäure, Alkohol, Sonnenlicht, wobei sich in d Regel fester und gasförmiger Phosphorwassertoff bildet. Brennbar Gasen, durch Verdampfung beigemischt, ertheilt dieser flüssige Phospho wasserstoff die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünd und dann fortzubrennen. Namentlich ist dieses der Fall mit dem

c) gasförmigen Phosphorwasserstoff PH_3, welcher, na der Methode von Gengembre durch Kochen von Phosphor mit Ka oder Natronhydrat dargestellt, stets einen Antheil des flüssigen Pho phorwasserstoffs beigemengt enthält und in Folge dessen sich an d Luft von selbst entzündet. Das Gleiche findet statt mit dem aus Pho phorcalcium, oder Phosphorkalium und Wasser entwickelten Gase. Ei sehr einfache und leichte Darstellungsweise dieses selbstentzündlich Gases ist die, dass man auf feuchtes Phosphorkupfer (durch Koch von Phosphor mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten) grobgepulvert Cyankalium wirken lässt. (Böttger.)

Nicht selbst entzündlich, d. h. frei von dem Dampf des flüssige erhält man das Phosphorwasserstoffgas entweder durch Erhitzen v concentrirtem Hydrat der unterphosphorigen Säure, oder durch Behan lung des Phosphorcalcium mit Salzsäure.

Das reine Phosphorwasserstoffgas ist farblos, von eigenthümliche Knoblauchgeruch, von 1,185 spec. Gewicht, wenig löslich in Wasse dagegen leichter in Alkohol, Aether und Terpentinöl. Beimischung v Stickoxydgas macht dasselbe bei Zutritt der Luft selbstentzündlich.

Eigenthümliche krystallisirte Verbindungen bildet dieser gasförmi Phosphorwasserstoff mit der Jod- und Bromwasserstoffsäure: PH_3, JH un

PH_3, BrH, die man nach Art des Chlorammonium zusammengesetzt annehmen und PH_4, J oder PH_4, Br schreiben könnte.

Verbindungen des Phosphors mit Chlor.

a) Phosphorchlorür PCl_3 wird erhalten, wenn man in einer §. 240.
zur Hälfte mit Sand gefüllten Retorte überschüssigen Phosphor mit trocknem Chlorgas behandelt und das gebildete Product durch vorsichtige Destillation bei abgehaltener Luft rectificirt.

Farblose, leicht bewegliche, bei 78° siedende Flüssigkeit von 1,45 spec. Gewicht. Dampfdichte = 4,742. Löst Phosphor reichlich auf und zersetzt sich mit Wasser in phosphorige Säure und Salzsäure.

b) Phosphorchlorid PCl_5 (auch Phosphorsuperchlorid von Einigen genannt) entsteht, wenn Chlorgas im Ueberschuss auf Phosphor einwirkt (der Phosphor verbrennt im Chlor mit schwachem Lichte), oder wenn trocknes Chlor in flüssiges Phosphorchlorür längere Zeit eingeleitet wird. Im letzteren Falle muss man das Gefäss kühl erhalten. Weisser, krystallinischer, bei 148° schmelzender, leicht flüchtiger, scharf riechender Körper. Zersetzt sich mit Wasser in Phosphorsäure und Salzsäure.

Das Phosphorchlorid verbindet sich mit Schwefelsäure, schwefliger Säure, Phosphorsäure, arseniger Säure u. s. w.

Wirkt eine nur geringe Menge von Wasserdunst auf das Phosphorchlorid ein, so zersetzt es sich nur partiell, indem 2 Aeq. Chlor desselben als Salzsäure austreten und durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt werden. Es entsteht dadurch eine neue, von Wurtz zuerst beobachtete und beschriebene flüssige, bei 110° destillirbare Verbindung:

Das Phosphoroxychlorid PCl_3O_2. Am besten erhält man §. 241.
dasselbe durch Destillation von 5 Theilen Phosphorchlorid mit 1 Theil krystallisirter Borsäure. (Gerhardt.)



$$2(BO_3, 3HO) + 3PCl_5 = 2BO_3 + 3PCl_3O_2 + 6HCl.$$

Es ist eine farblose, rauchende, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,7 spec. Gew., bei 110° siedend, von 5,40 Dampfdichtigkeit. Zersetzt sich mit Wasser in Phosphorsäure und Salzsäure, wirkt ziemlich energisch auf manche organische Stoffe und bildet substituirte Chlorverbindungen mit denselben.

Die Verbindungen des Phosphors mit Brom sind denen mit Chlor correspondirend, sowohl bezüglich der Zusammensetzung, als der Darstellung und Eigenschaften. Auch hier lässt sich ein Phosphoroxybromid PBr_3O_2 in analoger Weise erhalten.

Verbindungen des Phosphors mit Jod.

§. 242. Bringt man Jod und Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zusammen, so tritt alsbald in Folge der Temperaturerhöhung, die der Phosphor an den Berührungsstellen mit Jod erleidet, Entzündung ein, in Folge deren der Phosphor zu Phosphorsäure verbrennt, und das Jod verdampft.

Um chemische Verbindungen beider zu erhalten, muss daher die Luft abgeschlossen sein, indem man sie entweder in kohlensaurem Gas oder besser noch unter Schwefelkohlenstoff zusammenbringt, in welchem letzteren beide löslich sind.

Man kennt bis jetzt 2 Verbindungsverhältnisse.

a) Phosphorjodür PJ_2 (Correnwinder). Zu seiner Darstellung wird ein Theil Phosphor mit 8 Theilen Jod (= 1 Aeq. P und 2 Aeq. J) allmählig in Schwefelkohlenstoff gelöst, und die erhaltene Lösung bis 0° abgekühlt. Die anschiessenden rothgelben Krystalle werden nach Entfernung der Mutterlauge in einem trocknen Luftstrome von anhängendem Schwefelkohlenstoff befreit. Durch Verdampfen der Mutterlauge in einer Kohlensäure-Atmosphäre kann der noch gelöste Theil als rothes Pulver erhalten werden.

Nach Wurtz kann die Vereinigung beider Körper in obigem Verhältnisse auch durch unmittelbares Zusammenbringen in einem verschliessbaren Glasgefässe bewirkt werden. Nach der ersten heftigen Einwirkung erhitzt man kurze Zeit, bis die Masse dunkelroth erscheint, und trennt sodann die rothe, flüssige Verbindung von dem festen, amorph gewordenen Phosphor. Sie erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch.

Schmilzt bei 110°, zersetzt sich mit Wasser in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure; löslich in Schwefelkohlenstoff und daraus beim Abkühlen in orangerothen prismatischen Krystallen anschiessend. — Dient mit wenig Wasser zur Darstellung von gasförmigem Jodwasserstoff; ferner zur künstlichen Bildung jodhaltiger organischer Verbindungen, z. B. Jodpropylen u. s. w.

b) Phosphorjodid PJ_3 (Correnwinder). Man löst 1 Theil Phosphor und 12 Theile Jod (1 Aeq. P und 3 Aeq. J) in Schwefelkohlenstoff, concentrirt die Lösung in einer Retorte im Kohlensäurestrom bei gelinder Wärme, lässt sie dann in einem Gemenge von Eis und Kochsalz erkalten und trocknet die Krystalle im trocknen Kohlensäurestrom. Dunkelrothe 6seitige Blättchen, die unter + 55° C. schmelzen, bei stärkerer Erhitzung unter Abgabe von Jod ins Sieden kommen und durch Wasser in Jodwasserstoff, phosphorige Säure und orangegelbe Flocken (P_2O?) sich zersetzen.

Eine Verbindung von Phosphor mit Fluor will H. Davy nach der Formel PFl_3 als flüssigen, leicht zersetzbaren Körper erhalten haben durch Einwirkung von Phosphor auf Fluorblei.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Die Verbindung des Phosphors mit Schwefel geht unter Umständen so energisch und mit solcher Wärmeentwicklung vor sich, dass Explosionen dabei entstehen können. Die betreffenden Verbindungen sind von Berzelius zuerst studirt worden. §. 243.

a) Phosphorsubsulfür (Phosphorsulfuret) P_2S entsteht, wenn 4 Gew. Theile (= 2 Aeq.) Phosphor mit 1 Gew. Theil (= 1 Aeq.) Schwefel bei einer 100^0 nicht erreichenden Temperatur vereinigt werden. Farblose Flüssigkeit von öliger Consistenz, bei niederen Temperaturen krystallisirend; destillirbar bei Abschluss der Luft; leicht entzündlich, an der Luft rauchend, löslich in Schwefelkohlenstoff; mit kaltem Wasser sich nicht zersetzend, wohl aber unter Bildung von Sulfüren und phosphorsauren Salzen mit Alkalien. Es kann auch eine rothe amorphe Modification desselben erhalten werden.

b) Unterphosphoriges Sulfid PS entsteht durch unmittelbare Vereinigung beider in dem Verhältniss von 2 Gew.-Theilen Phosphor auf 1 Gew.-Theil Schwefel unter mässiger Erwärmung in Wasser.

Leicht entzündliche Flüssigkeit, die ebenfalls bei niederer Temperatur krystallisirt; stark lichtbrechend; mit Alkalien sich gleich der vorigen Verbindung zersetzend; mit Schwefelmetallen sich zu Schwefelsalzen verbindend. Auch von diesem Sulfid existirt eine rothe, feste, amorphe Modification, die gleich der vorigen durch Erhitzung mit gewissen Schwefelmetallen bei abgehaltener Luft und nachherige Behandlung mit Salzsäure entsteht. Durch Destillation gehen sie wieder in die flüssigen Verbindungen über.

c) Phosphoriges Sulfid PS_3 (Phosphorsulfür) entsteht sowohl durch unmittelbare Vereinigung in dem Verhältniss der Aequivalente, am besten mit amorphem Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure (Kekulé), als auch durch Behandlung des Phosphorchlorürs (PCl_3) mit Schwefelwasserstoff.

Blassgelber, leicht sublimirbarer, in Berührung mit feuchter Luft rasch sauer werdender Körper; löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien und daraus unverändert durch Säuren fällbar; löslich in Schwefelkohlenstoff und daraus in Krystallen zu erhalten.

d) Phosphorsulfid PS_5, gleich der vorigen Verbindung aus amorphem Phosphor und Schwefel durch vorsichtiges Zusammenschmelzen in einer Kohlensäure-Atmosphäre darstellbar.

Fest, gelb, leicht krystallisirend, schmelzbar, an feuchter Luft sich zersetzend; löslich in Schwefelkohlenstoff, in dem Phosphorsubsulfür, in Schwefelalkalimetallen, kaustischen und kohlensauren Alkalien.

e) Phosphorsupersulfid PS_{12} schiesst in gelben, glänzenden

Krystallen an, wenn eine in gelinder Wärme bewirkte Auflösung von 1 Theil Schwefel in 3 Theilen des Subsulfürs abgekühlt wird.

Mit Selen scheint sich der Phosphor zu einem destillirbaren, leicht schmelzbaren, rothen Körper zu verbinden. (Berzelius.)

Noch wenig untersucht und gekannt sind:

das Phosphorschwefelchlorid PS_2Cl_3 und

die Schwefelphosphorsäure PS_2O_3 (Wurtz).

§. 244. Analytische Erkennung und Bestimmung des Phosphors und seiner gewöhnlich vorkommenden Verbindungen.

Wie jede analytische Erkennung, so stützt sich auch die des Phosphors und seiner Verbindungen auf die Beachtung charakteristischer Eigenschaften oder Hervorrufung solcher Verbindungen, die eine differentielle Diagnose mit Sicherheit gestatten.

1) Gewöhnlicher gelber Phosphor wird in Stücken und selbst granulirt an seiner Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Flüssigkeiten, an dem Rauchen an der Luft, an seinem Leuchten im Dunkeln, an seiner leichten Entzündlichkeit und dem dann stattfindenden hellleuchtenden Verbrennen immer leicht zu erkennen sein.

Schwieriger wird seine Erkennung, wenn derselbe im Zustande der feinsten Zertheilung sich in einem undurchsichtigen, breiartigen Gemenge von Speisen und anderen organischen Stoffen und in sehr geringer Menge befindet. Dieses ist meistens der Fall, wenn eine gerichtlich chemische Untersuchung vorzunehmen ist. In diesen Fällen kann ich nachstehende Methoden als zweckdienlich empfehlen:

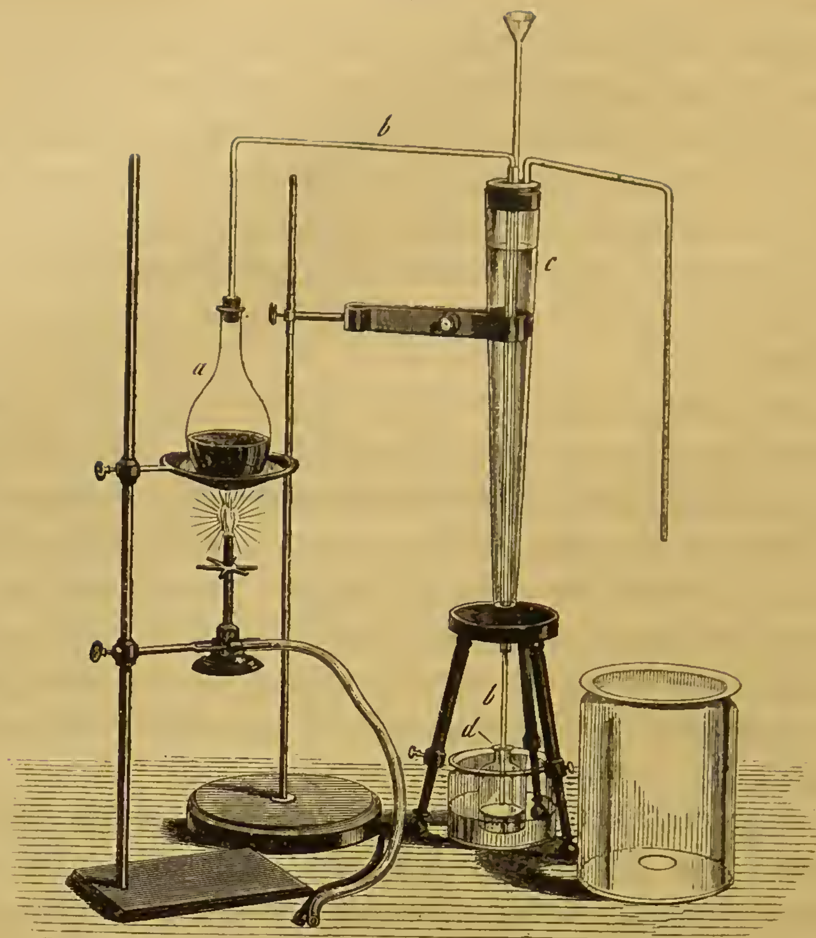
a) Man bringt einen kleinen Theil der auf Phosphor zu untersuchenden Masse in einen Glaskolben und hängt mittelst eines Korkstöpsels im Halse des Kolbens einen mit salpetersaurem Silberoxyd befeuchteten Papierstreifen frei in dem Bauche des Kolbens auf. Man stellt den Kolben auf ein mässig (30—40°) erwärmtes Sand- oder Wasserbad, nachdem man den Korkstöpsel so locker aufgesetzt hat, dass kein Zerspringen desselben zu befürchten ist. — Sind auch nur die geringsten Spuren von unoxydirtem Phosphor in der Mischung, so werden die sich allmählig entwickelnden Phosphordämpfe auf dem weissen Papierstreifen eine deutliche Schwärzung durch Reduction des Silbersalzes bewirken. Kocht man dann nach eingetretener vollständiger Reaction den Papierstreifen, soweit er mit der Silberlösung bestrichen war, mit Wasser aus und fällt den etwa nicht zersetzten Theil des Silbersalzes mit Salzsäure, so kann nach abgeschiedenem Chlorsilber die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet werden, und der hiebei verbleibende, sauer reagirende Rückstand noch mit schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak oder mittelst molybdänsauren Ammoniaks und Salpetersäure

auf die gebildete Phosphorsäure geprüft werden. — Durch letztere Probe kann namentlich eine etwaige Verwechselung mit durch Schwefelwasserstoff gebildetem schwarzem Schwefelsilber vermieden werden. — Auch die Vornahme einer Gegenprobe an der verdächtigen Masse, nämlich directe Prüfung derselben auf sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas mittelst eines Papierstreifens, welcher in Salzsäure gelöste arsenige Säure oder Antimonchlorür, oder alkalische Nitroprussidnatrium-Lösung enthält, kann etwaige Zweifel über die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff entscheiden.

Zeigt sich im letzteren Falle an dem Papierstreifen kein Anflug von gelbem Schwefelarsen oder rothem Schwefelantimon, oder von dem violetten Zersetzungsproduct des Nitroprussidnatriums, dagegen an dem Silberpapierstreif ein schwarzer oder graulich metallisch schillernder Ueberzug, und hat namentlich die oben angegebene weitere Prüfung die Anwesenheit von Phosphorsäure in dem Papiere durch schwefelsaure Magnesia, Ammoniak und Salmiak oder die Bildung von gelbem phosphormolybdänsaurem Ammoniak ergeben, so ist an dem Vorhandensein von Phosphor im nicht oxydirten Zustande kein Zweifel.

b) Ist diese erste Probe nicht zu schwach ausgefallen, und handelt es sich darum, den Phosphor in Substanz noch darzustellen, so kann nachfolgendes Verfahren dazu angewendet werden. In den Kolben *a* (Fig. 50) bringt man die zu prüfende Masse und setzt derselben 1 Drachme reiner, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure zu. Man fügt hierauf einige grobe Stückchen doppeltkohlensaures Natron hinzu, um durch die sich entwickelnde Kohlensäure die atmosphärische Luft zu verdrängen. Auf den Kolben setzt man dann die zweimal im rechten Winkel gebogene Glasröhre *b* mittelst eines gut passenden Korkes auf. Diese Glasröhre läuft durch einen vertical stehenden Kühlapparat *c* und mündet in das kleine etwas Wasser enthaltende Fläschchen *d*. Wird nun die Flüssigkeit des Kolbens zum Sieden erhitzt, so gehen mit den Wasserdämpfen auch Phosphordämpfe über, die sich in dem abwärts laufenden Theil der Röhre *d* verdichten, im Falle derselbe nicht luftfrei ist, stark leuchten und schliesslich als feine Flöckchen oder Kügelchen in dem Glasfläschchen *d* sich sammeln. Durch gelindes Erwärmen dieses Fläschchens sammt seinem Inhalte in einem Wasserbade können die zerstreuten Kügelchen vereinigt werden. Das überdestillirte Wasser leuchtet im Dunkeln lebhaft und zeigt nebstdem einen Gehalt an phosphoriger Säure. — Leitet man in diesem Falle die überdestillirten Dämpfe, anstatt in reines Wasser, in solches, welches salpetersaures Silberoxyd enthält, so entsteht Phosphorsilber und freie Phosphorsäure. Löst man ersteres in kochender Salpetersäure, fällt alles Silber mit Salzsäure, dampft ein und setzt schwefelsaure Magnesia und Ammoniak hinzu, so kann nach der später

Fig. 50.



Apparat zur Nachweisung von Phosphor.

zu beschreibenden Methode die Phosphorsäure quantitativ bestimmt un daraus der Phosphor berechnet werden.

c) Hat man nach einer durch Phosphor stattgefundenen Tödtun auch den Magen und Darmkanal zu untersuchen, so gelingt die Nach weisung des Phosphors oft auch dadurch, dass man losgelöste Stückche der Schleimhaut, insbesondere da, wo sich dieselbe geröthet zeigt, au ein Metallblech ausspannt und nach Befeuchtung mit verdünnter Schwe felsäure durch schwaches Erwärmen, namentlich in einem finstern Raum den anhaftenden Phosphor zur Verdampfung und selbst Verbrennun bringt.

d) Die früher empfohlene Methode, den Phosphor aus solchen Ge mengen mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren, ist nicht sehr praktisch da mit dem Verdunsten so grosser Quantitäten von Lösungsmitteln auch viel Phosphor verloren geht.

e) Nach Lipowitz kocht man die auf Phosphor zu untersuchend Masse unter Zusatz von etwas Schwefelsäure mit ganzen Schwefelstück chen. Man erhält dabei im Rückstande einen phosphorhaltigen Schwefel der leicht ausgelesen und weiter geprüft werden kann. Die beim Kochen sich entwickelnden Dämpfe entführen etwas Phosphor, der sich in der Luft des Destillirapparates zu phosphoriger Säure oxydirt und in der

Vorlage ansammelt. — Diese Methode lässt sich mit der sub b angegebenen combiniren.

f) Sind die Quantitäten nicht zu gering, so gibt sich der Phosphorgehalt solcher Massen durch den bekannten Geruch desselben und durch die Fähigkeit, im Dunkeln leuchtende Dämpfe zu verbreiten, zu erkennen. In der Regel sind die unteren Flüssigkeitsschichten reicher an Phosphordampf, als die oberen, und im Falle die Flüssigkeit nicht zu dick und zähe, und der Phosphor nicht allzu fein zertheilt ist, gelingt es oft noch, denselben beim ruhigen Stehen als Sediment durch vorsichtiges Abgiessen der oberen Flüssigkeitsschichten zu erhalten. Namentlich gelingt letzteres, wenn, was so oft geschieht, die Vergiftung mit den Köpfchen von Zündhölzchen stattfand oder beabsichtigt wurde.

g) Die Methode von Dusart siehe unten bei phosphoriger Säure.

2) Der amorphe Phosphor ist durch die oben geschilderten Eigenschaften und insbesondere durch seine Fähigkeit, bei höheren Temperaturgraden in gewöhnlichen gelben Phosphor überzugehen und gleich diesem zu verbrennen, ferner durch seine Unlöslichkeit und seine Nichtoxydirbarkeit bei gewöhnlicher Lufttemperatur leicht erkennbar.

3) Phosphorige Säure in reiner Lösung und in ihren Salzen §. 245. ist charakterisirt durch ihre Neigung, sich höher zu oxydiren und in Phosphorsäure überzugehen. Beim Erhitzen concentrirter Lösungen entweicht Phosphorwasserstoff. — In ihren Lösungen bewirken:

Kalk- und Baryt-Salze bei Zusatz von Ammoniak weisse, in Säuren lösliche Niederschläge; Magnesia-Salze geben namentlich bei Anwesenheit von Ammoniak-Salzen keine Fällung.

Quecksilberchlorid eine Fällung von weissem Quecksilberchlorür und bei Ueberschuss von phosphoriger Säure und Kochen graues metallisches Quecksilber.

Salpetersaures Silber gibt metallisches Silber als schwarze Ausscheidung, namentlich nach Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak.

Metallisches Zink oder Eisen bewirken nach Zusatz von Schwefelsäure in Lösungen, welche freie phosphorige Säure enthalten, eine Entwickelung von Phosphorwasserstoff, der nicht selbst entzündlich ist und Metallsalze reducirt.

Durch dieses letztere Verhalten gelingt es, in Flüssigkeiten, welche phosphorige Säure gemengt mit anderen, namentlich organischen Stoffen enthalten, und in denen sich die obigen Reactionen nicht anwenden lassen, dieselbe noch nachzuweisen. Es ist dieses namentlich dann wichtig, wenn bei gerichtlich chemischen Untersuchungen das fragliche Object längere Zeit mit Luft in Berührung war, und etwa vorhanden gewesener Phosphor dadurch allmählig oxydirt worden ist.

In einem solchen Falle bringt man die zu untersuchende Flüssigkeit in einen Kolben, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und gibt nun einige Stücke reines Zink in grösseren Körnern hinzu. Den Kolben versieht man hierauf mit einer Gasentwickelungsröhre und leitet das sich entwickelnde Gemenge von Phosphorwasserstoff und reinem Wasserstoff durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Man kann diesen Versuch in demselben Apparat vornehmen, in welchem man auf unoxydirten Phosphor geprüft hat. Der Phosphorwasserstoff wird unter Reduction von Silber zu Phosphorsäure, und letztere kann nach Kochen der Flüssigkeit mit Salpetersäure, dann Ausfällung des gelösten Silbers mittelst Salzsäure, Filtriren und Abdampfen rein erhalten und dann mittelst Reagentien geprüft und quantitativ bestimmt werden.

Lässt man das Gas anstatt in Silberlösung frei in die Luft ausströmen, so zeigt es im Dunkeln das Leuchten des Phosphors. Entzündet man es, so brennt es mit smaragdgrüner Flamme, die aber mit dem allmähligen Heisswerden verschwindet. Hält man in die Flamme des brennenden Gases einen kalten Porzellanscherben, so tritt die grüne Färbung deutlicher ein, und es beschlägt sich das Porzellan mit rothgelben Flecken (amorpher Phosphor?).

Da die eben beschriebenen Erscheinungen auch durch in der Flüssigkeit vorhandenen nicht oxydirten Phosphor bewirkt werden, so lässt sich dieses Verfahren, wie schon oben angedeutet wurde, auch zur Nachweisung von Phosphor anwenden. Gibt die oben sub a angeführte Methode mit salpetersaurem Silberoxyd auf Papierstreifen keine Reaction, dagegen die Probe mit Zink und Schwefelsäure die eben beschriebenen Erscheinungen, dann war kein unoxydirter Phosphor mehr vorhanden, sondern nur noch dessen Umwandlungsproducte.

4) Auch die unterphosphorige Säure zeigt gegen Zink und Schwefelsäure dasselbe Verhalten. Ebenso stimmt dieselbe in dem Verhalten gegen Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd ganz mit der phosphorigen Säure überein. Dagegen wird sie nicht gefällt durch Kalk-, Baryt- und Magnesia-Salze.

5) Phosphorsäure.

§. 246. Da die Unterschiede der 3 verschiedenen Phosphorsäuren oben schon hinlänglich bezeichnet sind, die zwei- und einbasische auch selten bei Untersuchungen vorkommen, so möge es genügen, die Reactionen der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure hier anzuführen.

Neutral und alkalisch reagirende wässrige Lösungen von phosphorsauren Salzen können nur die der Alkalien sein. (Neutrale phosphorsaure Erden lösen sich nur sehr wenig in reinem Wasser und werden durch Ammoniak-Zusatz gefällt.)

In solchen wässrigen Lösungen entstehen:

a) Durch lösliche Kalk-, Baryt- oder Magnesia-Salze, namentlich bei Zusatz von Ammoniak, reichliche, in Essigsäure, Salzsäure u. s. w. lösliche Fällungen der betreffenden phosphorsauren Erdsalze.

b) Essigsaures Bleioxyd gibt einen weissen, in Essigsäure und freier Phosphorsäure unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Getrocknet und vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt schmilzt dieser Niederschlag zu einer Kugel, die beim Erkalten gelblich-weiss und mit krystallinischen Flächen bedeckt ist. (Pyromorphit.)

(Bei der Prüfung mit essigsaurem Bleioxyd dürfen keine Chlormetalle, [s]chwefelsauren und kohlensauren Salze anwesend sein, indem diese eben[fal]ls Niederschläge bewirken.)

c) Salpetersaures Silberoxyd bringt bei Abwesenheit von Chlormetallen einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd (PO_5, 3AgO) hervor, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist.

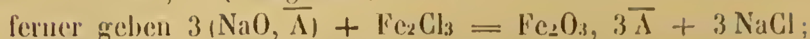
In sauren Lösungen phosphorsaurer Salze, namentlich wenn [die]selben mittelst Salzsäure oder Salpetersäure bewerkstelligt wurden, [kö]nnen die eben angeführten Reagentien nicht in Anwendung kommen, [we]il die betreffenden phosphorsauren Verbindungen in Säuren löslich [sin]d. Hier dient zur Diagnose hauptsächlich Folgendes:

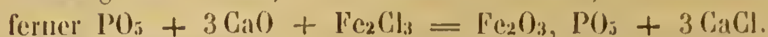
Phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und phos[ph]orsaures Eisenoxyd sind die gewöhnlichsten der hierher gehörigen [Ve]rbindungen. Diese sind in Säuren löslich und werden aus diesen [sau]ren Lösungen durch Ammoniak niedergeschlagen. Ein Ueberschuss [vo]n Ammoniak löst nichts davon auf.

In Essigsäure lösen sich phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure [Am]moniak-Magnesia, während phosphorsaures Eisenoxyd darin unlöslich [ist]. Auf diese Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds in Essig[sä]ure gründet sich die Erkennung und Abscheidung der Phosphorsäure, [we]nn dieselbe mit Kalk oder Magnesia verbunden war. Setzt man näm[lic]h zur salzsauren Lösung dieser Erdphosphate, in welcher der Säure[ü]berschuss entweder durch Eindampfen, oder vorsichtigen Zusatz von [Am]moniak (so viel, dass keine permanente Fällung entsteht) möglichst [ge]ring ist, essigsaures Natron und wenige Tropfen Eisenchlorid-Lösung, [so] entsteht ein weisser, oder durch Ueberschuss von Eisenchlorid ein roth[ge]lber Niederschlag, der in letzterem Falle durch Kochen, unter allmähligem [Ve]rwerden der Flüssigkeit, rothbraun wird. Alle vorhandene Phosphorsäure [fä]llt in Verbindung mit Eisenoxyd und gemengt mit basisch essigsaurem [Ei]senoxyd nieder, während Kalk und Magnesia, Salzsäure, Natron und [ein] Theil Essigsäure gelöst bleiben.

Diese Zersetzung beruht darauf, dass freie Salzsäure und essigsaures Natron [sic]h zersetzen in Chlornatrium und freie Essigsäure.







Fe_2O_3, PO_5 fällt zuerst nieder; $+ Fe_2O_3, 3\overline{A}$ wird durch Kochen zersetzt und es fäl basisches unlösliches Salz desselben; alles Uebrige bleibt gelöst.

Um endlich saure Lösungen überhaupt nur auf Phosphorsäure z prüfen, setzt man denselben etwas Salpetersäure und einen Ueberschus von molybdänsaurem Ammoniak zu und kocht. Ist auch nu eine Spur PO_5 vorhanden, so entsteht eine gelbe Färbung und in ku zer Zeit ein feinpulveriger gelber Niederschlag von phosphormolybdän saurem Ammoniak. Dieser Niederschlag ist in freien Alkalien löslich.

Ist die Phosphorsäure an schwere Metalloxyde gebunden, so we den die betreffenden Salze mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt. Alle Phosphor säure wird hierdurch an Alkali gebunden, in Wasser löslich, währen die Metalloxyde meistens in Wasser unlöslich zurückbleiben. Dies Methode ist auch zur Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd un Manganoxyd, z. B. bei Mineralwasser-Analysen, anwendbar.

§. 247. Die quantitative Bestimmung des Phosphors und sein sämmtlichen Verbindungen findet in der Regel in der Form der Pho phorsäure statt. Phosphor sowohl, als dessen niedere Sauerstoffverbi dungen und Phosphorwasserstoff gehen aber in Phosphorsäure über durc Einwirkung von überschüssigem Chlor bei Anwesenheit von Wasser, od durch Behandeln derselben mit den löslichen Salzen des Silbers, Quec silbers u. s. w. Die Phosphorsäure selbst wird dann meistens als pho phorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, indem man der Flüssigkeit schwefe saure Magnesia, Ammoniak und Salmiak zusetzt, abfiltrirt, mit ammonia haltigem Wasser auswäscht und durch Glühen in pyrophosphorsau Magnesia (PO_5, $2MgO$) umwandelt. In je 100 Theilen des Glührüc standes sind dann 63,55 Theile Phosphorsäure enthalten, und diese en sprechen 27,74 Phosphor. Seltener wird dieselbe als phosphorsa res Bleioxyd bestimmt, wobei natürlich weder lösliche Chlormetall noch schwefelsaure oder kohlensaure Salze anwesend sein dürfen. Au ist das niederfallende phosphorsaure Bleioxyd nicht immer gleich z sammengesetzt, und daher in der Regel eine nochmalige Bestimmu des Bleigehaltes desselben nothwendig.

Endlich dient zur Quantitäts-Bestimmung der Phosphorsäure sowo auf gewichts-, als maassanalytischem Wege (Titrirung) die Verbindun derselben mit dem Eisenoxyd. Aber auch diese Verbindung ist nic constant zusammengesetzt und fällt bald als Fe_2O_3, PO_5, bald als $2 Fe_2O$ $3 PO_5$ oder $4 Fe_2O_3$, $3 PO_5$ nieder, je nachdem mehr oder weniger übe schüssiges essigsaures Eisenoxyd zugegen ist. Es ist daher in der Reg

)ei genauen Untersuchungen der erhaltene Niederschlag noch auf seinen Gehalt an Eisenoxyd und Phosphorsäure näher zu prüfen, was entweder durch Schmelzen mit Alkalien, oder Lösung desselben in Salzsäure und Zusatz von Weinsäure, dann Ammoniak und schwefelsaure Magnesia (Bildung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia wie oben), oder durch Digestion desselben im frisch gefällten Zustande mit Schwefelammonium, abfiltriren des Schwefeleisens und Fällung des Filtrates mit schwefelsaurer Magnesia und Salmiak geschieht, wobei man abermals phosphorsaure Ammoniak-Magnesia erhält.

In ähnlicher Weise kann die Phosphorsäure auch in essigsaurer Lösung mittelst einer Auflösung von essigsaurem Uranoxyd als phosphorsaures Uranoxyd gefällt, geglüht und gewogen, oder auch maassanalytisch bestimmt werden. In letzterem Falle dient als Beweis der Endreaction die rothbraune Färbung, welche lösliche Uranoxyd-Salze mit Ferrocyankalium geben. Das phosphorsaure Uranoxyd ist unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure, Salpetersäure u. s. w. und daraus wieder fällbar durch essigsaures Ammoniak.

Bei sehr geringen Mengen von Phosphorsäure neben alkalischen Erden, Eisenoxyd, Thonerde u. s. w. kann die Phosphorsäure in stark saurer Flüssigkeit auch zweckmässig nach Sonnenschein als phosphormolybdänsaures Ammoniak durch Zusatz einer mit viel überschüssiger Salpetersäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak (in starkem Ueberschusse) gefällt, der erhaltene Niederschlag nach dem Filtriren in Ammoniak gelöst und mit schwefelsaurer Magnesia und Salmiak gefällt werden.

Diese letztere Methode kann zugleich zur Trennung der Phosphorsäure von allen Basen und vielen Säuren dienen.

Arsenik. As = 75.

Das Arsenik gehört zu den am längsten bekannten Stoffen. Schon §. 248.
bei Aristoteles und später bei Galenus u. A. finden wir dasselbe unter den Namen ἀρσενικόν, ἀρσενίκιον; σανδαράκη erwähnt. Paracelsus beschrieb die Gewinnung des reinen Arseniks aus dem Arsenicum album.

Das Arsenik findet sich unverbunden (gediegen Arsenik), in Verbindung mit Schwefel (Realgar und Operment), in Verbindung mit Sauerstoff als arsenige Säure (Arsenit), als arsensaurer Kalk (Pharmacolith), arsensaures Eisenoxydul, -Bleioxyd und -Kupferoxyd, endlich gleich dem Schwefel und häufig mit demselben als Vererzungsmittel sehr vieler Metalle (Arsenkobalt, Arseneisen, Arsennickel u. s. w.), ferner stets in Gesellschaft von Eisen und so auch in den eisenhaltigen Mineralwässern.

Das Arsenik steht sowohl nach seinen physikalischen Eigenschaften, al nach seinen chemischen Verbindungen zwischen den metallischen un nichtmetallischen Stoffen. Es wird von vielen Chemikern, namentlic aber von den Mineralogen, zu den Metallen gezählt. Allein einesthei der Umstand, dass dasselbe keine basischen Oxyde bildet, andererseit die grosse Aehnlichkeit, ja sogar Isomorphie mancher Verbindunge desselben mit den correspondirenden des Phosphors, ferner die Ueber einstimmung mit mehreren Verbindungen des Schwefels, Selens un Tellurs möchten wohl mehr für seine Einreihung unter die nichtmetalli schen Stoffe sprechen.

§. 249. Die Darstellung des Arsens im Grossen geschieht entweder durc Erhitzen des Arsenikkieses ($FeAs_2 + FeS_2$), oder des natürlich vorkom menden gediegenen Arseniks (Scherbenkobalt) in thönernen Röhren, a welche thönerne Vorlagen angesetzt sind. Da wo beide ineinander gre fen, werden gewöhnlich zusammengerollte Eisenbleche eingesetzt. A diesen setzt sich der sublimirende Arsenik an und kann dann durc Aufrollen der Bleche leicht abgelöst werden. Ebenso wird durch da Eisenblech etwa mit sublimirender Schwefel gebunden. Wo der Arseni kies viel freien Schwefelkies (FeS_2) beigemischt enthält, setzt man selb der Erzmasse vor dem Einfüllen in die Röhren noch Eisengranalien zu — Gewöhnlich wird das so gewonnene Arsenik einer nochmaligen Rein gungssublimation mit Kohle unterworfen.

Im Kleinen lässt sich aus allen Verbindungen des Arseniks, w bei der analytischen Nachweisung gezeigt werden wird, das Arsenik rei gewinnen.

Eigenschaften. Das Arsenik ist frischbereitet stahlgrau metallglä zend, leicht pulverisirbar, von krystallinischem Gefüge; es gehört zu de rhomboedrisch krystallisirenden Elementen. Es läuft an feuchter Luft an, ve liert seinen Metallglanz und bedeckt sich mit einem schwarzen Ueberzuge (Su oxyd?). Es ist unoxydirt unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, lö sich aber unter allmähliger Oxydation in lufthaltigem Wasser, indem es i arsenige Säure übergeht. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäu ist es ebenfalls unlöslich; concentrirte Schwefelsäure oxydirt und lö einen Theil desselben beim Kochen unter Entwicklung von schweflig Säure. In Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen, indem es in a senige Säure, durch sehr concentrirte selbst theilweise in Arseniksäu übergeht. Mit Salpetersalzsäure (Königswasser) gekocht wird es in A seniksäure verwandelt. An der Luft, oder in Sauerstoff erhitzt ve breitet es einen intensiven Knoblauchgeruch, bei nach stärkerem E hitzen entzündet es sich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu ars niger Säure. Bei abgeschlossener Luft erhitzt sublimirt es, ohne vorh

zu schmelzen. Im feinpulverisirten Zustande in Chlorgas eingeschüttet verbrennt es unter Erglühen zu Arsenchlorür.

Das spec. Gewicht des festen Arsens ist 5,75, das des Arsendampfes 10,39. — Verflüchtigungspunkt: etwa 300° C.

Der nichtoxydirte Arsenik wirkt nur sehr langsam, wahrscheinlich indem er sich erst allmählig oxydirt, als Gift. Eine wässrige Abkochung desselben ist als sogenanntes „Fliegenwasser“ in Gebrauch.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Unter dem Namen Arsensuboxyd hat man den auf Arsen unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit sich bildenden Ueberzug aufgeführt. Doch ist derselbe wahrscheinlich nur ein Gemenge von arseniger Säure und Arsen. §. 250.

a) Arsenige Säure $AsO_3 = \begin{array}{r} 75{,}76 \text{ As} \\ 24{,}24 \text{ O} \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ bildet sich, wie schon oben gezeigt wurde, hauptsächlich bei der Oxydation des Arsens durch den Sauerstoff der Luft. Ferner durch Kochen desselben mit Salpetersäure, concentrirter Schwefelsäure, bei der Zersetzung von Arsenchlorür mit Wasser, ferner unter Wasserstoffentwicklung beim Kochen von Arsen mit concentrirten Alkalien.

Die arsenige Säure wird im Grossen beim Rösten der arsenhaltigen Erze, im feinzertheilten Zustande als sogenanntes Giftmehl erhalten, indem man die beim Rösten solcher Erze sich entwickelnden Gase und Dämpfe (hauptsächlich AsO_3 und SO_2) in die sogenannten Giftkammern der Giftthürme leitet. Die arsenige Säure condensirt sich, während die schweflige Säure als Gas in die Luft entweicht. Das Giftmehl wird hierauf einem Reinigungs- und Condensationsverfahren unterworfen, indem es in eisernen Kesseln über freiem Feuer sublimirt und in ringförmigen eisernen Aufsätzen, deren oft 4—6 übereinander sich befinden, condensirt wird. Die arsenige Säure backt dabei als Sublimat zu einer glas- oder porzellanartigen Masse zusammen, die von den Condensationsringen abgelöst wird und in dieser Form, oder pulverisirt als weisser Arsenik in den Handel kommt.

Die arsenige Säure ist in diesem Falle in dem amorphen Zustande, besitzt ein spec. Gewicht von 3,7385 und scheint in kaltem Wasser leichter löslich zu sein, als wenn sie sich im krystallisirten Zustande befindet. Es besitzt die amorphe, frisch bereitete arsenige Säure eine grössere Härte, als die krystallinische. In der Verbindungswärme beider Modificationen zeigen sich Unterschiede. Nach Favre ist die Wärmewirkung bei dem Uebergang in den krystallinischen Zu-

1331. Auch Lichtentwicklung wird bei dem Uebergang wahr
n. Die glasige Modification erleidet mit der Zeit eine allmäh
nderung. Sie wird undurchsichtig und porzellanartig, verlier
damit an Dichtigkeit (spec. Gew. 3,699) und zeigt sich nun aus einen
Aggregat kleiner Krystalle zusammengesetzt. Durch kochendes Wasser
oder noch schneller durch Aetzammoniak wird dieselbe Umwandlun
hervorgebracht. — Die Krystallform selbst, die die arsenige Säure an
nimmt, ist je nach den einwirkenden Momenten eine verschiedene. Di
arsenige Säure zeigt Dimorphismus (vergl. S. 88 und 91), indem si
sowohl in regulären Oktaedern, als auch in rhombischen Prismen z
krystallisiren vermag. Dasselbe ist auch der Fall bei dem Antimonoxy
und beide Stoffe sind daher isodimorph (Wöhler). In kaltem Wasse
löst sich die krystallinische Modification nur in geringer Menge un
langsam auf (1 Theil in 75 Theilen Wasser), in kochendem reichlich
(1 Theil in 10—11 Theilen). Die Löslichkeit wird durch Zusatz vo
Mineralsäuren, namentlich Salzsäure, sehr gesteigert. Das Gleiche is
der Fall mit Ammoniak, aus dem sie beim Verdunsten in schöne
Oktaedern krystallisirt. Die Dampfdichte der arsenigen Säure i
= 13,850 (Mitscherlich). Durch ihre Neigung, in Arsensäure übe
zugehen, vermag die arsenige Säure namentlich in alkalischen Flü
sigkeiten ziemlich starke reducirende Wirkungen auszuüben. So reduci
sie z. B. Kupferoxyd zu Kupferoxydul, ebenso viele organische Stoff
insbesondere sogenannte Nitro-Verbindungen (Wöhler).

Die arsenige Säure ist sehr giftig, 3—4 Gran können schon töd
lich wirken, oft werden aber, namentlich wenn baldiges Erbrechen ei
tritt, und das Gift ein grobes Pulver bildet, viel grössere Dosen oh
Nachtheil ertragen. Antidot: Eisenoxydhydrat.

Officinelle Präparate der arsenigen Säure:

Acidum arsenicosum, Arsenicum album, Oxydum Arsenici album in A
lösung, Pulver und Pillen zu $^1/_{10}$ — $^1/_{50}$ Gran p. D.

Solutio arsenicalis Fowleri: durch Kochen von gleichen Theilen arse
ger Säure mit kohlensaurem Kali (aa 64 Gran mit 8 Unzen Wasser) bis zur vo
ständigen Lösung, dann Zusatz von $^1/_2$ Unze Spiritus angel. compos. und so v
Wasser, dass das Gesammtgewicht 12 Unzen betrage. 6—8 Tropfen p. D. = ^{1}
bis $^1/_{12}$ Gran arseniger Säure.

Pilulae asiaticae: Arsenige Säure, Pfeffer und Gummi arab. 1 Pille
$^1/_{15}$ Gran Arsenicum album.

Pulvis arsenicalis Cosmi seu Hellmundi: $^1/_2$ Dr. Zinnober, 4 Gr
pulverisirte, gebrannte Schuhsohlen (oder Knochen), 4 Gran Sanguis Dracon. u
10 Gran Arsen. alb. Aeusserliches Mittel.

Aqua arsenicalis Harlessii enthält arsenigsaures Natron und zwar
8 Unzen eine halbe Drachme arseniger Säure.

Arsensäure AsO_5 (Arseniksäure) = $\frac{65{,}21\ As}{34{,}79\ O}$ / 100,00 ist gleich der c Phosphorsäure eine dreibasische Säure, mithin als Hydrat = $AsO_5, 3\,HO$. §. 251.

Sie bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, oder besser noch Salpetersalzsäure auf arsenige Säure, oder beim Schmelzen von Arsenik oder irgend welchen Verbindungen desselben mit salpetersauren Salzen.

Zu ihrer Darstellung bringt man in einer mit Vorlage versehenen Retorte 2—3 Theile Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht mit 1 Theil pulverisirter arseniger Säure allmählig zusammen. Man erwärmt, bis alle arsenige Säure gelöst ist, giesst dann den überdestillirten Säureantheil noch einmal in die Retorte zurück, erwärmt abermals und dampft schliesslich in einer Platinschale bis zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure ein.

Lässt man die bis zur dickflüssigen Consistenz verdampfte Säure bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur stehen, so schiessen allmählig Prismen, oder rhombische Tafeln an, die $AsO_5 + 4\,HO$ sind. Bei 100° schmelzen dieselben und werden unter Wasserverlust zu einer weissen, aus kleinen Nadeln von $AsO_5, 3\,HO$ bestehenden Masse. — Wird dagegen die Arsensäurelösung bei 140°—180° eingedampft, so bilden sich harte glänzende Krystalle von $AsO_5, 2\,HO$, die gleich den vorigen leicht in Wasser sich lösen, jedoch zum Unterschiede von den vorigen unter Wärmeentwicklung, während die Verbindung $AsO_5 + 4\,HO$ bei ihrer Auflösung beträchtliche Temperaturerniedrigung hervorbringt, und $AsO_5, 3\,HO$ sich wirkungslos verhält. — Wird die Arsensäurelösung noch weiter eingedampft, so dass die Temperatur auf 206° steigt, so wird sie plötzlich unter starker Entwicklung von Wasserdämpfen teigig und bildet dann eine weisse, perlmutterglänzende Masse: AsO_5, HO. Diese löst sich in kaltem Wasser sehr langsam, schneller und unter starker Wärmebildung in warmem Wasser. Steigert man die Temperatur bis nahe zum Glühen, so entweicht auch das letzte Aequivalent Wasser, und man erhält wasserfreie Arsensäure als eine weisse, in Wasser und wässrigem Ammoniak unlösliche, erst durch längere Berührung mit Feuchtigkeit allmählig sich wieder hydratisirende und dann lösende Masse.

Wird die wasserfreie Säure langsam bis zum Rothglühen gebracht, so zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, in Sauerstoff und in sublimirende arsenige Säure, während sie beim raschen Glühen schmilzt. (E. Kopp.)

Durch manche reducirende Stoffe, z. B. schweflige Säure und wahrscheinlich auch durch Schwefelwasserstoff, wird die Arsensäure in arsenige Säure übergeführt:



$$AsO_5 + 2SO_2 = AsO_3 + 2SO_3;$$

durch Wasserstoff im Status nascens in Arsenwasserstoff.

Die Arsensäure ist sehr giftig und vermöge ihrer leichten Löslich keit von viel schnellerer Wirkung, als die arsenige Säure. Ob dieselb im Organismus theilweise in arsenige Säure reducirt werde und al solche dann erst giftig wirke, konnte durch die bis jetzt angestellte Versuche nicht mit Sicherheit entschieden werden. Auf der Haut be wirkt die wässrige Lösung Blasen und Geschwüre.

Die arsensauren Salze sind mit den betreffenden phosphorsaure Salzen isomorph. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, di übrigen nur in Säuren. Sie enthalten entweder 3 Aeq. Metalloxyd, ode 2 Aeq. Metalloxyd und 1 Wasser, oder 1 Aeq. Metalloxyd und 2 Aeq. Wasse

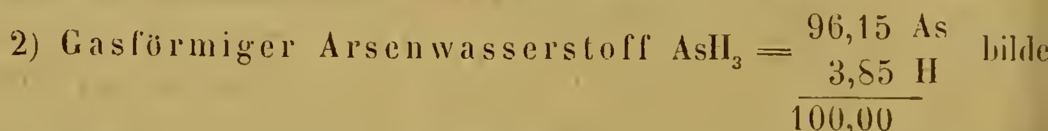
Officinelle Verbindungen sind:

Liquor arsenic. Pearsonii: 1 Gran arsensaures Natron in 1 Drachm destillirten Wassers

Solutio Ammonii arsenici Biettii: 1 Gran arsensaures Ammoniak i 1 Unze Wasser.

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

§. 252. 1) Fester Arsenwasserstoff ist noch sehr wenig untersucht Er entsteht bei der Zerlegung des Arsenkalium mit Wasser und be der galvanischen Zerlegung des Wassers, wenn als negativer Pol Arse genommen wird. Braunes, in Wasser unlösliches Pulver.



2) Gasförmiger Arsenwasserstoff $AsH_3 = \begin{array}{r} 96{,}15\ As \\ 3{,}85\ H \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ bilde sich, wenn Arsenik, oder dessen Säuren, oder die Chlorverbindun mit Wasserstoff im Status nascens zusammentreffen.

Man gewinnt das Gas, jedoch mit etwas freiem Wasserstoff gemengt wenn eine Legirung aus Zinn und Arsenik mit Salzsäure, oder ein solche aus Zink und Arsenik mit verdünnter Schwefelsäure oder Salz säure behandelt wird. — Ein mit Arsenwasserstoff gemengtes Wasserstoffga entsteht [und wird im sogenannten Marsh'schen Apparat entwickelt] wenn zu der Mischung aus Zink, Schwefelsäure und Wasser entwede Arsenik, oder eine seiner obengenannten Verbindungen gebracht wird



$$6Zk + AsO_3 + 6(SO_3, HO) = 6(ZkO, SO_3) + AsH_3 + 3HO.$$

In möglichst reinem Zustande ist es ein farbloses Gas von 2,69 spec. Gew., welches bei — 30° flüssig wird. Es besitzt einen unan genehmen, knoblauchartigen Geruch und ist höchst giftig. (Gehle in München fand durch dasselbe seinen Tod.) Von Wasser wird es i geringer Menge, von Terpentinöl reichlich absorbirt. Es zersetzt sic schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit; rasch, wenn e

einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird, wo es dann seinen Arsengehalt vollständig abscheidet. (Metallspiegel im Marsh'schen Apparat hierauf sich gründend.) An der Luft oder in Sauerstoff entzündet brennt es mit weisser, rauchender, arsenige Säure und Wasser bildender Flamme. Wird die Flamme durch einen hineingehaltenen kalten Körper stark abgekühlt, so scheidet sich Arsen unverbrannt ab (Flecken auf Porzellan).

Freies Chlor, Jod, Brom und Salpetersäure zersetzen das Gas. Diese dürfen daher nicht in der Flüssigkeit anwesend sein, aus der sich dasselbe entwickeln soll.

Das Arsenwasserstoffgas wird von kaustischen Alkalien nicht absorbirt; dagegen von den Lösungen der Silber-, Gold-, Kupfersalze u. s. w., indem es die Metalle gleich dem Phosphorwasserstoff reducirt und zum Theil Arsenmetalle neben freier arseniger Säure bildet.

Verbindung des Arsens mit Chlor.

Es existirt nur eine, der arsenigen Säure entsprechende Verbindung, §. 253.
das Arsenchlorür $AsCl_3$.

Es entsteht sowohl beim unmittelbaren Zusammentreffen beider Elemente, als auch durch Einwirkung von salzsaurem Gas im Status nascens auf arsenige Säure. Dargestellt wird es am besten durch Erhitzen von 1 Theil Arsen mit 6 Theilen Quecksilberchlorid:



$$As + 6\,HgCl = AsCl_3 + 3\,Hg_2Cl;$$

oder durch Destillation gleicher Gewichtstheile arseniger Säure und Kochsalz mit concentrirter Schwefelsäure:



$$AsO_3 + 3\,NaCl + 3\,SO_3, HO = AsCl_3 + 3(NaO, SO_3) + 3\,HO.$$

Farblose, rauchende, ölartige Flüssigkeit (Butyrum Arsenici); siedet bei 132°. Dampfdichte = 6,3. Zersetzt sich mit Wasser in arsenige Säure und Salzsäure, verbindet sich mit Ammoniak, mit Chlorschwefel u. s. w.

Die leichte Flüchtigkeit dieser Verbindung wird benutzt, um Arsenik aus anderen Flüssigkeiten zu entfernen (siehe Reinigung der Schwefelsäure S. 168 f. und zur Nachweisung des Arsens bei Vergiftungen nach Schneider).

Die Verbindungen des Arsens mit Brom und mit Jod sind der Chlorverbindung correspondirend zusammengesetzt. Sie sind beide feste, krystallisirbare, rothbraune Stoffe.

Die Jodverbindung ist unter dem Namen Arsenicum jodatum oder Joduretum Arsenici officinell und wird entweder durch Zusammenschmelzen beider in dem Verhältniss von 1 Arsen auf 5 Jod und nachheriges Sublimiren erhalten, oder indem 10 Jod und 3 Arsen mit 100 Theilen destillirten Wassers digerirt, dann rasch filtrirt, zur Trockne verdampft und sublimirt werden.

Auch mit Fluor hat man das Arsen verbunden: $AsFl_3$. Rauchende, bei 63° kochende Flüssigkeit.

Verbindungen von Arsen mit Schwefel.

§. 254. Natürlich finden sich nur 2 Verbindungen von Arsen und Schwefel vor, nämlich das Realgar AsS_2 und Operment AsS_3. Künstlich hat man nebstdem noch die Verbindungen As_6S; AsS_5 und AsS_9 als existirend angenommen, doch sind bis jetzt noch keine vollgültigen Beweise für deren Existenz geliefert.

Zweifach Schwefelarsen AsS_2 = 70,17 As, 29,83 S = 100,00 Realgar, auch Sandarach genannt, wird durch Zusammenschmelzen beider Elemente in dem entsprechenden Verhältniss dargestellt. Doch enthält es meistens noch die nächste Verbindungsstufe in geringer Menge beigemischt.

Es stellt eine mehr oder weniger dunkle, oder hellrothe glasartige Masse von 3,54 spec. Gew. dar, die in kaustischen Alkalien unter Ausscheidung der Verbindung As_6S löslich ist und theils als Farbe, theils in der Feuerwerkerei zur Darstellung des sehr intensiv weissen indischen Feuers verwendet wird. (2 Realgar, 24 Salpeter, 7 Schwefelblumen.)

Dreifach Schwefelarsen AsS_3 = 60,98 As, 39,02 S = 100,00 entsteht auf nassem Wege, wenn aufgelöste arsenige Säure bei Anwesenheit freier Säure mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Auf trocknem Wege, wo es den Namen Operment, Auripigment oder Rauschgelb führt, wird es durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in dem Aequivalentverhältniss erhalten.

Gelbe, blättrig krystallinische Masse, oder citrongelbes Pulver, in reinem Wasser in geringer Menge löslich. Ist in reinem Zustande wenig giftig; allein das im Grossen aus arseniger Säure und Schwefel durch Zusammenschmelzen dargestellte Präparat enthält oft ziemlich viel arsenige Säure und kann durch diesen Gehalt sehr giftig werden.

Löst sich in Ammoniak, Kali und Natron, ja selbst in den kohlensauren Verbindungen derselben leicht auf. — Kochende Salpetersäure zersetzt und löst dasselbe. Wird als Malerfarbe, zur Desoxydation von Indigo und zur Herstellung von Depilatorien (Rhusma) benutzt, wozu es mit gebranntem Kalk und Wasser angerührt und als Brei aufgetragen wird.

Fünffach Schwefelarsen AsS_5 = 48,39 As, 51,61 S = 100,00 soll sich aus den

Lösungen der Arseniksäure bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff allmählig niederschlagen. Es ist aber wahrscheinlicher, dass hierbei nur ein Gemenge von Schwefel mit dreifach Schwefelarsen sich niederschlägt:



$$AsO_5 + 5HS = AsS_3 + S_2 + 5HO.$$

Die Schwefel-Verbindungen des Arseniks verhalten sich als Sulfosäuren, indem sie nämlich mit Schwefelmetallen, namentlich der Alkalien, sich verbinden und mit denselben sogenannte Schwefelsalze bilden.

Z. B. $3KaS, AsS_3$ entsprechend der Verbindung $3KaO, AsO_3$.

Mit Selen und mit Phosphor hat man das Arsen ebenfalls verbunden. Doch sind diese Verbindungen noch nicht genauer untersucht.

Die analytische Nachweisung des Arsens ist hauptsächlich auf Folgendes begründet: §. 255.

a) Die Arsen-Verbindungen sind mit Ausnahme der Salze bei höheren Temperaturen flüchtig und sublimirbar, zum Theil destillirbar (Arsenchlorür).

b) Sie sind in sauren Flüssigkeiten sämmtlich löslich, und nur die Schwefel-Verbindungen bedürfen zu ihrer Lösung des Kochens mit Salpetersäure oder Königswasser.

c) Aus den sauren Auflösungen wird durch Schwefelwasserstoff selbst noch bei sehr bedeutender Verdünnung Schwefelarsen als gelber Niederschlag gefällt. Dieser Niederschlag löst sich in kohlensaurem Ammoniak, Aetzammoniak u. s. w. auf und wird aus diesen alkalischen Lösungen durch Säuren wieder niedergeschlagen. Dieses Schwefelarsen gibt, mit Cyankalium in einer Glasröhre geschmolzen, einen Spiegel von reinem Arsen. Es ist in kochender Salpetersäure unter Uebergang in Schwefelsäure und arsenige Säure löslich.

d) Alle Arsen-Verbindungen mit Ausnahme der Schwefel-Verbindungen desselben geben, mit Zink, Wasser und Schwefelsäure zusammengebracht, Arsenwasserstoff, welcher sehr empfindlich nachgewiesen werden kann. (Siehe unten.)

e) Sehr viele feste Arsen-Verbindungen geben, auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, den charakteristischen Knoblauchgeruch. Sind es Schwefel-Verbindungen, so setzt man zweckmässig etwas Cyankalium und Soda bei.

Macht man den Versuch unter Zusatz von Kohle in einer unten geschlossenen Proberöhre, so bekommt man nebst dem charakteristischen Geruch zugleich einen bräunlich metallisch glänzenden Anflug (Metallspiegel).

Zur Unterscheidung der arsenigen Säure von der Arseniksäure im freien Zustande und in ihren Salzen dienen folgende Momente:

Die arsenige Säure ist sehr schwer in Wasser löslich, di Arsensäure ist leicht löslich.

Arsenige Säure wird bei Anwesenheit freier Mineralsäuren durc Schwefelwasserstoff sogleich gefällt; Arsensäure wird erst nac längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff, oder nach abwechseln wiederholtem Erwärmen und Einleiten obigen Gases gefällt.

Reine, neutrale, wässrige Lösungen der arsenigen Säure un ihrer Salze geben mit salpetersaurem Silberoxyd gelbe Niede schläge ($3AgO$, AsO_3), löslich in Salpetersäure und überschüssigem An moniak, während Arsensäure und ihre Salze unter gleichen Verhäl nissen rothbraune, ebenfalls in Salpetersäure und Ammoniak löslich Niederschläge ($3AgO$, AsO_5) geben.

Arsenige Säure gibt mit einer Mischung aus schwefelsaure Magnesia, Salmiak und Ammoniak keine Fällung, währen Arsensäure dadurch vollkommen als $2MgO$, AmO, AsO_5 gefällt wir

Arsensäure gibt gleich der Phosphorsäure selbst in sauren Lö sungen mit Eisenchlorid und essigsaurem Natron, oder Ammonia einen weissen, beim Erwärmen rothen Niederschlag von arsensaure Eisenoxyd, im letzteren Falle gemischt mit basisch essigsaurem Eisenoxy

Arsensäure fällt gleich der Phosphorsäure eine Lösung des mo lybdänsauren Ammoniaks in kochender Salpetersäure gelb. Der Niede schlag ist arsenmolybdänsaures Ammoniak, in Säuren unlöslich, leicl löslich in überschüssigem Ammoniak, Kali und Natron.

Arsenige Säure reducirt unter Umwandlung in Arsensäur Goldchlorid und fällt daraus metallisches Gold. Arsensäure thut dies nich

Arsenige Säure, in kalischer Lösung mit schwefelsaure Kupferoxyd gekocht, bildet unter Uebergang in Arsensäure rothe Kupferoxydul.

Arsenige Säure, in überschüssigem kohlensaurem Natron gelös nimmt so lange Jod auf, bis alle arsenige Säure in Arseniksäure übe geführt ist. Erst von diesem Momente an tritt daher die Jod-Stärkmeh reaction in der Flüssigkeit ein, wenn derselben etwas dünner Kleist zugemischt ist. [Dieses Verhalten ist anwendbar, um Arsensäure a etwaigen Gehalt an arseniger Säure zu prüfen, und dient als Titri methode zur Bestimmung von Chlor, Jod u. s. w. (vergl. §. 183.)]

Gegen Kalkwasser und schwefelsaures Kupferoxyd, welc beide ebenfalls manchmal als Reagentien auf Arsenik in Anwendung sin verhalten sich beide Säuren nahezu gleich. Dasselbe ist bezüglich de Ueberführung in Arsenwasserstoff der Fall. Endlich geben beide Säure beim Kochen mit etwas Salzsäure und blankem metallische Kupfer einen grauen Ueberzug des Kupfers, der sich, im Falle nicht zu dünn ist, in Gestalt schwarzer Schuppen ablöst. Diese Schup

pen sind sehr arsenreich und können durch Behandlung mit Salpetersäure gelöst und dann weiter untersucht werden. (Reinsch.)

Nachweisung des Arseniks bei Vergiftungen.

Hier ist vor Allem das Augenmerk darauf zu richten, ob nicht in der Umgebung des Vergifteten, oder der des Verbrechens verdächtigen Personen Stoffe aufzufinden sind, die entweder selbst Gift sind, oder die als Träger des Giftes gedient haben. Ferner sind wo möglich die durch Erbrechen entleerten Massen zu sammeln, und, im Falle der Tod erfolgte, Magen und Darmkanal, Leber, Nieren und etwa auch der Harn zur chemischen Untersuchung zu ziehen. §. 256.

In ersteren Objecten sucht man zunächst nach festen, dem Arsenik und seinen gewöhnlichen Präparaten gleichenden Theilchen, wobei man sich der Loupe bedienen kann. — Erbrochene Massen, flüssige Speiseüberreste, oder Magen- und Darminhalt rührt man mit Wasser zu einem dünnen Brei an und lässt denselben in einem hohen Cylindergefässe ruhig absetzen. Nicht selten gelingt es dadurch, am Boden des Gefässes feste Theilchen zu erhalten, die dann leicht näher geprüft werden können. Im Magen und Darm findet man an den entzündlich gerötheten Stellen oft am leichtesten noch feste Giftresté. Gesetzt, man habe in einem solchen Falle feste Pulvertheilchen gefunden, die ihrem Ansehen nach Giftstoffe sein könnten, so wird man eine kleine Probe derselben in einem Probirröhrchen mit kochendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, im Falle sie weiss (AsO_3), oder mit Salpetersäure, im Falle sie grauschwarz (As) sind, behandeln und dann filtriren.

Gibt das Filtrat, mit frischbereitetem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und erwärmt, keinen Niederschlag und keine bemerkliche Farbenveränderung, dann enthält die Probe keine arsenige Säure; gibt sie auch nach längerem Digeriren mit Schwefelwasserstoff und schliesslichem Kochen mit neuem Schwefelwasserstoffwasser keine gelbe Färbung oder gelbe Ausscheidung, dann ist auch keine Arsensäure zugegen.

Waren die aufgefundenen festen Stückchen roth oder gelb, und zeigten sie sich in verdünnter, kochender Salzsäure unlöslich, dann behandle man eine Probe derselben mit verdünnter, kochender Kali- oder Natronlauge. Lösen sie sich darin auf, und werden sie aus dieser Lösung durch Salzsäure in gelben Flocken wieder gefällt, dann können sie Schwefelarsen (Auripigment oder Realgar) sein.

Fig. 51.



Arsenik-Reductions-Röhrchen.

Zur weiteren Bestätigung bringt man eine Probe der verdächtigen festen Theilchen, im Falle sie nach dem Abwaschen weiss sind, in ein Reductionsröhrchen (Fig. 51), überdeckt

sie mit etwas Kohlenpulver und legt noch einen stärkeren Kohlensplitte darüber. Man erhitzt nun zuerst das Gläschen an der Stelle, wo de Kohlensplitter liegt, und wenn dieser glühend geworden ist, den untere Theil des Röhrchens, wo die Probe liegt, zum Glühen. Im Falle da Aussehen und die Vorprüfung Schwefelarsen vermuthen lassen, reibt ma die Probe mit Cyankalium und Soda zusammen und erhitzt sie in eine Röhrchen von der Form wie das obige, nur mit etwas weiterer Kugel un weniger engem Halse. Sind die Proben arsenhaltig, so erhält man i beiden Fällen nebst dem Knoblauchgeruch einen Metallspiegel in de Reductionsröhre.

Diese beiden auf nassem und auf trocknem Wege angestellten Proben sind für den Nachweis von Arsenik vollkommen genügend.

Hat man in der beschriebenen Weise keine festen und ungelöste Gifttheilchen mehr auffinden können, so muss das wirklich aufgelöste oder sehr fein zertheilte Gift extrahirt und von den übrigen, nament lich organischen Stoffen getrennt werden. Hier ist nun nach vielfältige von mir gemachten Erfahrungen es stets am gerathensten, die zur Unter suchung gegebene verdächtige Substanz, sei dieselbe irgend eine Speise oder Erbrochenes, oder Magen- und Darminhalt, oder der Tractu selbst, mit Wasser und etwas Salzsäure zu versetzen, bei gewöhnliche Temperatur damit eine Stunde unter öfterem Umrühren zu digeriren und nun zu filtriren. Wenn auch nur wenig klare Flüssigkeit erhalte werden sollte, so genügt dieselbe doch in der Regel für eine Prüfun mit Schwefelwasserstoff. Mittelst derselben wird man dann in der Rege erkennen, ob man es mit einer Vergiftung mit arseniger Säure zu thu habe, indem, wenn auch nur Spuren derselben vorhanden sind, di Flüssigkeit noch *deutlich gelb* sich färbt, und beim Erwärmen ein flockige Ausscheidung stattfindet.

Diese *Vorprobe*, die aber natürlich kein Resultat mehr geben kann wenn das Gift bereits aufgesaugt ist, ist deshalb von Wichtigkeit, weil ma dadurch oft viel schneller über die Qualität des Giftes im Allgemeine Sicherheit bekommt, und weil dadurch auch die oft wichtige Frage ent schieden werden kann, ob arsenige Säure, oder Arseniksäure, ode Schwefelarsenik genommen wurde.

Entweder hat sich durch die vorstehend beschriebenen Versuch die Qualität des Giftes bereits erkennen lassen, oder man hat durc dieselben noch keine Anhaltspunkte für die Diagnose gewonnen.

In beiden Fällen ist in der Regel eine weitere Untersuchung de Objecte, namentlich wenn dieselben Magen- und Darminhalt, Gewebe oder Organe, z. B. Leber sind, nöthig. Neben der Frage, welches Gif vorliege, ist in der Regel auch noch zu ermitteln, *wie viel* desselben in den betreffenden Theilen vorhanden sei. Dieser letztere Theil de

Untersuchung hat daher zur Aufgabe, durch Zerstörung der organischen Stoffe einestheils eine filtrirbare Flüssigkeit zu erhalten, andererseits alles Gift in den löslichen, also filtrirbaren Zustand zu versetzen. Es sind zu diesem Behufe eine ziemliche Anzahl von Methoden nach und nach in Vorschlag gebracht worden, die sich theils auf die Anwendung concentrirter Säuren (Duflos und Hirsch Salzsäure; Danger und Flandin concentr. Schwefelsäure; Schneider Schwefelsäure und Kochsalz; Wöhler und Orfila concentr. Salpetersäure), oder verdünnter Alkalien (Valentin Rose, Berzelius, Orfila, Pettenkofer), oder endlich auf die Anwendung von Chlor (Jacquelain, Fresenius und v. Babo) gründen.

Die von Fresenius und v. Babo vorgeschlagene Methode, die fein zerschnittenen organischen Gewebstheile mit Salzsäure unter allmähligem Zusatz von chlorsaurem Kali aufzulösen und zu zerstören, ist es, die auch dem Verf. bei vielen derartigen Untersuchungen sich als die beste und zweckmässigste bewährt hat. Sie hat namentlich den Vortheil, dass sie, da Wasser genug vorhanden ist, um die Bildung von Arsenchlorür zu verhüten, in offenen Schalen ausgeführt werden kann, wobei das in Retorten oft so lästige Aufblähen und Uebersteigen der Masse leicht zu verhüten ist. Sie entspricht allen Verbindungsformen des Arseniks, selbst dem entweder ursprünglich gegebenen, oder in Folge bereits vorgeschrittener Fäulniss gebildeten Schwefelarsenik; der widrige Fäulnissgeruch wird dadurch am schnellsten beseitigt, und endlich ist die gewonnene Lösung ziemlich gut zu filtriren.

Zur Ausführung dieses Verfahrens werden die betreffenden Objecte, z. B. Darm, Leber u. s. w., möglichst fein zerschnitten und in einer vollkommen reinen neuen Porzellanschale mit einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und reiner Salzsäure übergossen, so dass das Ganze einen dünnen Brei bildet. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade und trägt in diese Mischung von Zeit zu Zeit reines chlorsaures Kali ein, und zwar so lange, bis sich ein deutlicher und starker Chlorgeruch bemerken lässt, und bis das Ganze eine dünnflüssige, hellgelbe, trübe Flüssigkeit bildet. Nach dem Erkalten colirt man zuerst durch Leinwand, erwärmt gelinde zur Austreibung des Chlors und filtrirt schliesslich durch metallfreies Fliesspapier.

In diesem Filtrate ist sämmtlicher in den Organen gebunden gewesener Arsenik in der Form von Arsensäure gelöst. Man concentrirt diese Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis auf $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens, und bis alles freie Chlor verschwunden ist. Meistens färbt sie sich dabei wieder dunkler, was jedoch nichts schadet. Schliesslich wird dieselbe einem langsamen Strome gewaschenen Schwefelwasserstoffgases mehrere Stunden lang ausgesetzt. Ein etwa sogleich beim

ersten Einleiten des Schwefelwasserstoffs entstehender Niederschlag wird a filtrirt und auf Kupfer, Blei, Quecksilber u. s. w. untersucht. Gleichgültig, hierbei ein Niederschlag sich gebildet hat, oder nicht, man erwärmt die Flüssi keit kurze Zeit gelinde, leitet abermals Schwefelwasserstoff ein und fäh mit dem Erwärmen und dem Einleiten dieses Gases noch einige Male fo

Unter allen Umständen, es mag wirklich Arsenik, oder irgend e anderes Metallgift vorhanden gewesen sein, oder nicht, wird man ein schwächeren, oder stärkeren Absatz von bräunlich pulveriger Masse hie bei erhalten.

Nachdem die Flüssigkeit mit dem Niederschlage 12—18 Stund ruhig gestanden hat, decantirt, oder filtrirt man von dem Bodensat ab, sammelt diesen letzteren auf einem Filter, wäscht ihn gut aus u trocknet ihn schliesslich.

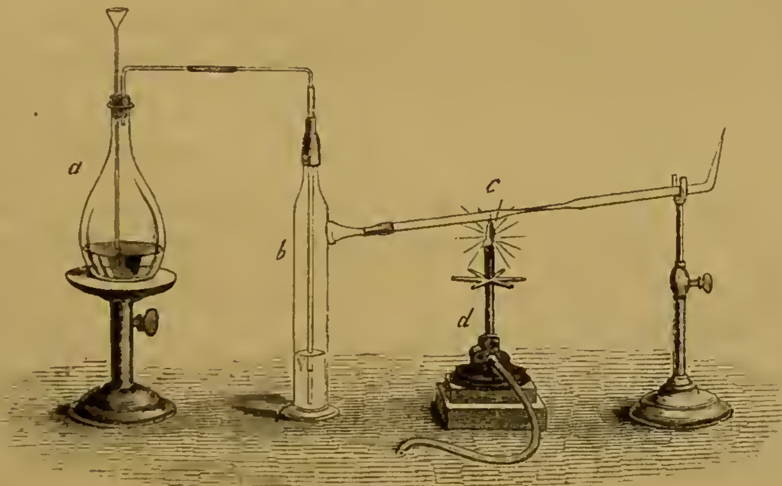
Nach Fresenius und v. Babo wird dieser Niederschlag mit rauche der Salpetersäure übergossen, im Wasserbade zur Trockne verdamp mit Schwefelsäurehydrat befeuchtet und im Sandbade bei 140—145° e hitzt, bis die verkohlte Masse eine bröckelnde Beschaffenheit annimm Der erhaltene Rückstand wird darauf mit destillirtem Wasser erwärn und filtrirt, mit Salzsäure zersetzt und nochmals mit Schwefelwasserst gefällt.

Ich habe es für einfacher und vortheilhafter befunden, den erwähnt Niederschlag mit einer mässig warmen Mischung aus kohlensaurem und Aet Ammoniak zu behandeln, das darin Lösliche zu filtriren und das Filtrat, m chlorfreiem kohlensaurem Natron und salpetersaurem Natron versetzt, einz dampfen. (Der bei der Behandlung mit kohlens. Ammoniak unlöslich bleiben Theil kann, mit dem oben genannten vereinigt, auf Quecksilber, Blei, Kupf u. s. w. untersucht werden.) Die schliesslich im Sandbade gut ausgetrockne Masse wird nun in kleinen Portionen in einen glühenden Porzellantieg eingetragen, und so wird fortgefahren, bis die ganze Masse geschmolz ist. Die geschmolzene und erkaltete Masse wird mit destillirtem Wass behandelt. Ein etwa unlöslich bleibender Rückstand wird auf dem Fi ter ausgewaschen und dann für sich auf Kupfer, Zinn, Antimon u. s. v geprüft. Die wässrige Lösung enthält nun jedenfalls alles etwa vo handen gewesene Arsen als arsensaures Salz und neben demselb kohlensaures, schwefelsaures, salpetersaures und salpetrigsaures Natro Man versetzt diese Lösung mit reiner Schwefelsäure im Ueberschus dampft vorsichtig ein, bis alle salpetrige Säure und Salpetersäure ve jagt ist, und behandelt die rückständige Flüssigkeit aufs Neue m reinem Schwefelwasserstoffgas, wie das erste Mal. Entsteht jetzt nac längerem Hindurchleiten und Erwärmen, sowie nach 24stündigem Stehe ein reingelber, in kohlensaurem Ammoniak löslicher un daraus durch Zusatz von Salzsäure bei gelindem Erwärmen in gelbe

Flocken sich abscheidender Niederschlag, so ist Arsenik unzweifelhaft vorhanden, und es kann die Quantität desselben sehr genau bestimmt werden, wenn der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und dem Gewicht nach bestimmt wird. (Siehe weiter unten.) Nach erfolgter Gewichtsbestimmung kann aus diesem Schwefelarsen noch in der nachstehend beschriebenen Weise ein Arsenspiegel dargestellt und dieser dem zu erstattenden Gutachten beigelegt werden.

Man mischt nämlich nach Fresenius und v. Babo das gewonnene Schwefelarsen, oder einen Theil desselben mit der 12fachen Menge eines aus 3 Theilen trocknem kohlensaurem Natron und 1 Theil Cyankalium bestehenden Gemenges und bringt dieses wohl getrocknete Gemisch in eine enge Glasröhre *c*, wozu man sich eines kleinen Schiffchens aus Kartenpapier bedienen kann. Diese Glasröhre setzt man sodann mit einem Apparate *a* in Verbindung, aus welchem durch concentrirte Schwefelsäure *b* geleitetes und dadurch getrocknetes kohlensaures Gas entwickelt wird. Indem man nun mittelst einer Lampe *d* das in der Röhre befindliche obige Gemenge im Kohlensäurestrome gut erhitzt, bekommt man einen charakteristischen und deutlichen Arsenikspiegel in dem vorderen Theile des Röhrchens (Fig. 52). Dieser Arsenikspiegel

Fig. 52.



Reduction von Schwefelarsen in kohlensaurem Gas.

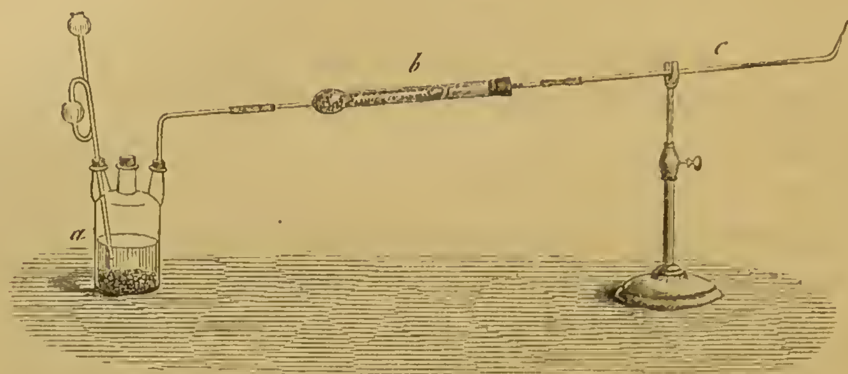
kann durch Zuschmelzung des Glasröhrchens conservirt und als vollgültiger Beweis für die Anwesenheit von Arsenik dem Gutachten beigelegt werden.

Eine andere sehr empfindliche, jedoch verschiedenen Fehlern und Verwechselungen unterworfene, daher weniger zu empfehlende Probe ist die mittelst des Marsh'schen Apparates. Es gründet sich dieselbe auf die Bildung von Arsenwasserstoff und die Zersetzbarkeit desselben durch höhere Temperaturgrade.

Die auf Arsenik zu prüfende, von organischen Stoffen nach einer der obigen Methoden möglichst befreite Flüssigkeit, oder die Lösung

des rohen, oben erhaltenen Schwefelarsens nach seiner Behandlung mi Salpetersäure oder salpetersaurem Natron und nach der dadurch be wirkten Umwandlung in Arsensäure bringt man in eine mit reinen Zink und Wasser theilweise angefüllte Entwickelungsflasche *a* Fig. 53

Fig. 53.



Marsh'scher Arsenik-Apparat.

An diese ist eine mit Baumwolle locker angefüllte Röhre *b* befestig Diese dient dazu, etwa mechanisch mit dem Gase fortgerissene Flüssig keitstheilchen zurückzuhalten. Das mit ihr durch einen gutpassende Kork verbundene Glasröhrchen *c* dient zur Ansammlung des Arsen spiegels. Bringt man nämlich mittelst einer guten Flamme diese Röhr zum Rothglühen, nachdem die auf Arsenik zu prüfende Lösung durc die Trichterröhre in die Entwickelungsflasche eingegossen, und so vie Schwefelsäure nachgefüllt wurde, dass die Gasentwickelung beginnt, s wird sich im vorderen Theile der Glasröhre ein deutlicher, mehr ode minder intensiver Arsenikspiegel ansetzen. Entzündet man das aus de feinen Spitze der Röhre *c* ausströmende Gas und hält in die Flamm einen kalten Porzellanscherben, so wird man auf diesem bräunlich graue glänzende Metallflecken erhalten. Lässt man das angezündete Gas i einem innen nassen Glaskolben, oder in einem nassen Becherglas bren nen, so wird die durch den Verbrennungsprocess entstandene arsenig Säure durch Einfüllen von wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst un dann mit Reagentien geprüft werden können. Leitet man das Gas in ein Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, kocht schliesslich mit etwa Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure, dampft bis fast zur Trockn ein, löst in wenig Wasser und prüft die Lösung auf Arsensäure, s kann gleichfalls das Arsen erkannt werden; ja es lässt sich auf diesen Wege durch Fällung der Arsensäure mit schwefelsaurer Magnesia, Am moniak und Salmiak sogar die Arsen-Menge quantitativ bestimmen.

Da jedoch das Antimon sich in vieler Beziehung dem Arsenik seh ähnlich verhält und unter gleichen Verhältnissen ein Antimonwasserstoff gas liefert, was ebenfalls, durch höhere Temperaturgrade zersetzt, Me tallspiegel und metallische Flecken liefert, die dem äussern Ansehe

nach nur schwer von denen des Arsens unterscheidbar sind; da ferner insbesondere wegen der Anwendung der Antimonpräparate als Brechmittel Arsen und Antimon zusammen vorkommen, also die Reactionen gemischt erhalten werden können: so ist es dringend nöthig, den erhaltenen Metallspiegel oder die Flecken auf Porzellan noch weiter zu prüfen. Dieses geschieht durch Umwandlung derselben in andere charakteristischer gefärbte, oder different sich verhaltende Verbindungen.

Ueber den Metallspiegel der Glasröhre leitet man daher einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff und erhitzt gleichzeitig mittelst einer Lampe. War der Spiegel Arsenik, so entsteht gelbes Arsensulfür, was bei nachheriger Behandlung mit salzsaurem Gas unverändert bleibt. War er dagegen Antimon, so entsteht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff schwarzes und theilweise orangerothes Antimonsulfür, welches durch salzsaures Gas vollständig gelöst und verflüchtigt wird. War der Spiegel ein aus beiden Stoffen gemischter, so wird bei der Behandlung mit salzsaurem Gas das Schwefelantimon verschwinden und das Schwefelarsen allein zurückbleiben.

Die auf Porzellan erhaltenen Flecken lösen sich, wenn sie von Arsen herrühren, in unterchlorigsaurem Natron vollständig auf, während die Antimonflecken sich nicht verändern. Befeuchtet man solche Flecken mit etwas concentrirter Salpetersäure und erwärmt gelinde, so lösen sich die Arsenflecken auf, während sich die Antimonflecken zwar oxydiren, aber nicht lösen. Spült man daher die so behandelte Stelle des Porzellans mit ein paar Tropfen destillirten Wassers in ein kleines Probirröhrchen, so hat man im ersteren Falle eine klare, im letzteren eine weisslich trübe Flüssigkeit.

Die klare Arsen-Lösung gibt mit einem Tropfen Silbersalz-Lösung und sehr wenig Ammoniak einen gelben oder rothbraunen Niederschlag, die trübe Antimon-Lösung dagegen nicht. Die klare Arsen-Lösung gibt mit Schwefelwasserstoffwasser eine rein gelbe, die trübe Antimon-Lösung dagegen eine orangerothe Fällung u. s. w.

Alle diese Proben werden überflüssig, wenn man sich des oben angegebenen Verfahrens von Fresenius und v. Babo zur Zerstörung der organischen Stoffe bedient und den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron schmilzt. Beim Behandeln mit Wasser bleibt etwa vorhanden gewesenes Antimon als antimonsaures Natron ungelöst, und nur das Arsen löst sich als arsensaures Natron in Wasser auf. — Diese Methode hat endlich noch den Vorzug, dass auch Blei, Kupfer u. s. w. bei der Behandlung mit Wasser zurückbleiben und daher erkannt werden können. Einen kleinen Gehalt an Kupfer findet man in der Regel, auch wenn keine Vergiftung stattfand, wenn der Darmkanal und die Leber zur Untersuchung

verwendet wurden. Die beschriebene Methode ist, wie Verfasser sic einigemal zu überzeugen Gelegenheit hatte, selbst noch anwendba wenn die Leiche schon längere Zeit beerdigt war.

Dass bei allen derartigen Untersuchungen nur ganz reine Reage tien, Apparate und übriges Zugehör angewendet werden dürfen, Säure u. dgl. besonders zu diesem Zwecke vorher gereinigt und geprüft we den müssen, versteht sich bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wo von selbst und muss in dem zu erstattenden Berichte in der Reg eigens erwähnt werden.

Die quantitative Bestimmung des Arsens sowohl in den vo stehenden Fällen, als auch bei sonstigen Untersuchungen kann g schehen:

a) in der Form von Schwefelarsen, wenn die Lösung nur a senige Säure enthält. Man löst den durch Schwefelwasserstoff erhaltene rein gelben Niederschlag in kohlensaurem Ammoniak, verdunstet di wenn nöthig, noch einmal filtrirte Lösung in einem gewogenen Po zellanschälchen und trocknet bei 100°. Nach abgezogenem Gewich des Schälchens entsprechen je 100 Theile des Rückstandes 60,9 Theile reinen Arseniks, oder 80,4 arseniger Säure.

b) in der Form von arsensaurer Ammoniak-Magnesia wenn die Lösung nur Arsensäure enthält. Diese Verbindung fällt, w schon oben gesagt wurde, aus Lösungen der Arsensäure auf Zusatz vo Ammoniak, schwefelsaurer Magnesia und Salmiak nieder. Sie wird ebenfal bei 100° getrocknet und enthält dann 60,5 % Arsensäure = 39,4 % Arsei Auch hier kann eine Fällung als arsenmolybdänsaures Ammoniak voraus gehen, welches dann in Ammoniak gelöst und gleich dem phosphormolyl dänsauren Ammoniak durch Magnesia-Salz zersetzt werden kann.

Endlich kann die quantitative Bestimmung des Arsens, wenn das selbe als arsenige Säure vorhanden ist, auch auf maassanaly tischem Wege geschehen, indem man die in einer Auflösung vo doppeltkohlensaurem Natron befindliche arsenige Säure entweder nac Mohr mittelst Jodlösung von bekanntem Gehalte (vergl. S. 158) in Ar sensäure überführt und für je 2 Aequiv. des verbrauchten Jods ei Aequiv. arseniger Säure in Rechnung bringt, oder indem man dieselb nach Bunsen mit einer gewogenen Menge von saurem chromsaurei Kali und Salzsäure kocht und das entweichende Chlor quantitativ be stimmt. Für je 2 Aequiv. Chlor, die man hierbei weniger erhält, al aus dem sauren chromsauren Kali hätten erhalten werden sollen, ist ei Aequiv. arseniger Säure zu berechnen. Das Chlor wird in letzterem Fall nach den oben bei Chlor angegebenen Methoden quantitativ ermittelt.

Bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen ist es in der Regel vo grosser Wichtigkeit, die Mengen des Giftes, die in den Speisen, de

Erbrochenen, oder dem Magen, Darmkanal und der Leber vorhanden sind, zu bestimmen. In diesen Fällen darf nie der rohe Schwefelwasserstoff-Niederschlag, wie er durch Fällung der mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelten Objecte erhalten wird, zur Grundlage einer Berechnung genommen werden, da derselbe immer sehr viel organische Stoffe beigemengt enthält. — Am besten ist es, denselben nach der oben geschilderten Behandlung mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak noch einmal mit Salzsäure zu fällen, abzufiltriren, auszuwaschen und dann sammt dem Filter mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron zu schmelzen. Die geschmolzene Masse wird hierauf mit Wasser und Schwefelsäure behandelt und schliesslich mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak bei Anwesenheit von Ammoniak-Salzen gefällt, nach 12stündigem Stehen auf ein gewogenes Filter filtrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet und gewogen. Je 100 Gew.-Theile enthalten, wie oben schon erwähnt wurde, 60,5 Arsensäure = 39,4 Arsen oder 52,0 arseniger Säure.

Kohlenstoff. C. = 6.

Die durch Verbrennen organischer Stoffe zurückbleibende Kohle ist §. 257.
natürlich ein schon längst bekannter Körper. Die Entdeckung aber, dass der Diamant, den noch Werner in seinem Mineralsysteme als reinen Kiesel angenommen hatte, nichts Anderes, als reiner Kohlenstoff sei, ist nach verschiedenen vorausgegangenen Beobachtungen über die Möglichkeit, denselben zu verbrennen (Akademiker zu Florenz) und hierbei Kohlensäure zu erhalten (Lavoisier), von dem englischen Chemiker Davy gemacht worden.

Der Diamant findet sich in ausgebildeten Krystallen (Oktaedern, Würfeln, verschiedenen Dodekaedern, Tetraedern), oder in Körnern im Schuttland und Sand der Flüsse, in eisenhaltigen Conglomeraten und in Sandsteinbreccien hauptsächlich in Ostindien, auf Borneo, in Brasilien und im nördlichen Ural.

Ausser dem Diamant ist auch noch der nach Fuchs wahrscheinlich aus Kohleneisen entstandene und daher Afterkrystalle bildende Graphit ein mehr oder minder reiner krystallisirter Kohlenstoff. Er findet sich bei Passau, zu Schlottwien und Spitz in Oesterreich, zu Tunaberg in Schweden, in Arendal in Schottland und Nordamerika, auf Ceylon und in tafelförmigen Krystallen in den Pyrenäen und in Cumberland. Meistens im Urgebirge.

Als amorphe Kohle finden sich in der Natur der Anthracit, die Stein- und Braunkohlen vor.

Der Kohlenstoff findet sich auch in Verbindung mit Wasserstoff als Grubengas, Erdöl, Erdpech und in vielen ätherischen Oelen des Pflanzenreichs; dann in ternären und quaternären Verbindungen als hauptsächlichster Bestandtheil der Pflanzen- und Thierstoffe.

Ferner als Kohlensäure theils frei, theils an Basen gebunden.

Der Kohlenstoff ist wie mehrere andere Elemente in verschiedenen allotropischen Zuständen bekannt.

a) Als Diamant, dem tesseralen Krystallsystem angehörig, ist er der härteste bekannte Körper, der nur durch sein eigenes Pulver auf Drehscheiben von Stahl geschliffen werden kann und als Brillant, Rosette oder Tafelstein zur Verwendung kommt. — Die Diamanten werden dem Gewichte nach verkauft. 1 Karat = 4 Grän kostet roh etwa 24 Gulden. Ist er über 1 Karat schwer, so wird das Quadrat des Gewichtes mit dem Preise des einfachen Karates multiplicirt. Bei den grössern aber steigt der Preis noch viel höher.

Zu den schönsten und grössten Diamanten gehören: der Regent (136 Karat — Frankreich), der des Kaisers von Oesterreich (139 Karat), des Kaisers von Russland (193 Karat), der des Raja von Matun auf Borneo (300 Karat), der Kohi-nor im Schatz von England und der des türkischen Sultan (250 Karat). Diese stammen sämmtlich aus Ostindien.

Es gibt wasserhelle, röthliche, grüne, blaue und braune Diamanten. Die schwarzen brasilianischen sind wahrscheinlich mit amorpher Kohle gemengt.

Das spec. Gewicht des Diamanten ist 3,5—3,6. Das des schwarzen nur 3,0—3,4. Er leitet die Elektricität nicht, die Wärme nur schlecht. Er ist sehr spröde, verbrennt nur bei sehr hohen Temperaturen in der Luft, oder besser noch in Sauerstoff, oder auf glühendem Salpeter, wobei er Kohlensäure bildet und, wenn rein, ohne Rückstand verbrennt. — Das Schneiden des Glases beruht auf der keilförmigen Schärfe seiner Splitter. Bei den hohen Temperaturgraden eines starken elektrischen Stromes von 300 Bunsen'schen Elementen wird er bei Abschluss der Luft zu einer weichen, schwarzen, amorphen, graphitartigen Masse.

b) Der natürliche Graphit enthält in der Regel 95 - 96 % reine Kohle. Das Uebrige ist Eisenoxyd, Titansäure, Kieselsäure, Thonerde. Gewöhnlich bildet er schuppige oder erdige abfärbende Massen von stahlgrauer Farbe und sehr geringer Härte (1,5). Er leitet die Elektricität und Wärme und hat ein spec. Gewicht von 2,5. Sehr schwer verbrennlich. Er dient zur Bleistiftfabrication, zur Herstellung feuerfester Tiegel (Passauer Schmelztiegel), als Ofenschwärze und in der Galvanoplastik als Elektricitätsleiter.

Künstlicher Graphit entsteht häufig in Eisenhohöfen und bei der Stahlfabrication.

c) Kohle heisst die gewöhnlich aus der Zersetzung organischer toffe resultirende schwarze, lockere, wenig Härte darbietende, un-chmelzbare, die Wärme schlecht, die Elektricität jedoch ziemlich lei-ende, in ihren übrigen physikalischen Eigenschaften je nach ihrer Ab-ammung und Bildung ziemlich differirende Substanz. Man unterscheidet auptsächlich:

Anthracit (Kohlenblende) mit 89 bis 92 % Kohlenstoff neben 'asserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Asche. Derbe, schwarze, metall-änzende, schwer entzündliche Kohle von 1,6 bis 2,1 spec. Gewicht. ibt nur sehr wenig Theer bei der trockenen Destillation. Ertheilt ochender Natronlauge keine Färbung.

Steinkohle (Schwarzkohle) mit 75—90 % Kohlenstoff. Amorphe, hwarze Masse von 1,2 bis 1,5 spec. Gewicht, leichter entzündlich als nthracit, gibt bei der trocknen Destillation reichlich Theerstoffe und rennbares Gas (Leuchtgas) und hinterlässt eine schwammartige, schwer rbrennliche, aber sehr hohe Hitze gebende Kohle (Coaks). Kochende atronlauge wird von Steinkohle nur wenig gefärbt.

Man unterscheidet in der Technik nach ihrem Verhalten im Feuer ackkohlen, Sinterkohlen und Sandkohlen.

Braunkohlen besitzen meistens noch deutlich die Textur des olzes, aus dem sie entstanden sind; doch gibt es auch manche orten, die von den Steinkohlen kaum zu unterscheiden sind. Sie nthalten zwischen 25—60 % Kohlenstoff und viel anorganische Sub-anzen. Kochende Natronlauge färben sie bräunlich. In der erhalte-n Lösung bewirkt Salzsäure eine Ausscheidung von Huminsäure. Als rennmaterial stehen sie den Steinkohlen nach.

Holzkohle ist das Product der unvollkommenen Verbrennung (eilerverkohlung) oder trockenen Destillation (Retortenverkohlung) des olzes. In beiden Fällen tritt ein Theil des Kohlenstoffs des Holzes mit 'asserstoff und zum Theil auch mit Sauerstoff zu neuen Verbindungen isammen, die theils gas-, theils dampfförmiger Natur sind, während r Rest als Holzkohle zurückbleibt. Diese Holzkohle enthält durch-hnittlich etwa 90 % Kohlenstoff; das Uebrige ist nach Abzug von —2 % Aschentheilen theils freies, theils gebundenes Wasser.

Die Holzkohle bietet je nach der Holzart, von welcher sie stammt, id insbesondere je nach dem Harzreichthum desselben bedeutende Un-rschiede dar. Die poröseste Kohle ist die aus Buchsbaum- und Linden-olz. Vermöge ihrer Porosität saugt die Kohle beim Erkalten allmählig hr viel Gas und Wasserdampf ein, so zwar, dass sie dadurch an Ge-icht zunimmt und sich sogar in Haufen liegend sehr bedeutend erhitzt. Vol. Buchskohle absorbirt z. B. 90 Vol. Ammoniak, 85 Vol. salzsaures

Gas, 55 Vol. Schwefelwasserstoff, 35 Vol. Kohlensäure, 9,25 Vol. Sau stoff, 1,75 Vol. Wasserstoff.

Eine fernere gleichfalls auf ihrer Porosität beruhende Eigensch ist die, manche organische Farbstoffe aus neutralen und sauren Flüssi keiten niederzuschlagen. Sie wird daher zum Entfärben angewend Ja selbst manche Salze vermag sie zu zersetzen und zu fällen, fern Alkaloide, und sie wirkt nicht selten selbst in Flüssigkeiten desox dirend auf gelöste Substanzen, z. B. Eisenoxyd-Salze, Ferridcya kalium u. s. w.

Die nicht poröse Russkohle und ebenso die glänzende, geschm zene, grossporige Kohle, aus Zucker, oder aus anderen vor der V kohlung schmelzenden organischen Stoffen gewonnen, besitzt oben erwähnten Eigenschaften fast gar nicht.

Dagegen sind dieselben in ganz vorzüglichem Grade bei manch Sorten der

Thierkohle, insbesondere der mit Salzsäure ausgekochten Knoche kohle (Beinschwarz), und bei der Blutkohle vorhanden. Diese thierisch Kohlen unterscheiden sich von den vegetabilischen insbesondere dur ihren oft bedeutenden Stickstoffgehalt. Sie geben daher mit Alkali geschmolzen Cyan-Verbindungen.

Von den seither erwähnten Kohlenstoffvarietäten sind einige auch in der Arzn kunde in Anwendung.

Graphites depuratus ist der durch Kochen mit Salzsäure und Kalilau gereinigte Graphit.

Carbo ligni s. Tiliae praeparatus mit Wasser ausgekochte und hierauf bedecktem Tiegel nochmals geglühte Holzkohle.

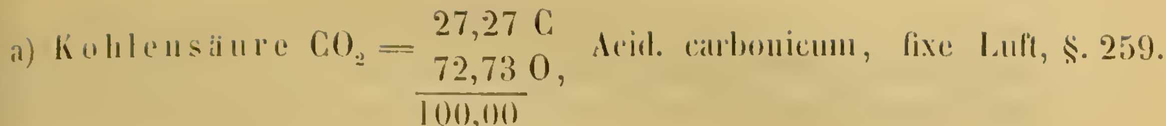
Carbo animalis: Ebur ustum, Spodium, Cornu cervi ustum, mit kochend Wasser gereinigtes Beinschwarz.

Früher hatte man noch die gebrannten Maulwürfe (Talpae ustae), gebrann Kukuke, Schwalben u. s. w. Die medicinische Wirksamkeit der Kohle beruht hau sächlich auf ihrem Absorptionsvermögen für Gase und Riechstoffe.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Bei der Glühhitze verbindet sich der Kohlenstoff nicht allein n dem Sauerstoff der Luft, sondern auch selbst mit dem chemisch g bundenen Sauerstoff sehr vieler Oxyde. Er wird dadurch für viele M talloxyde ein kräftiges Desoxydations-, d. h. Reductions-Mittel, und Gewinnung des Eisens und vieler anderen Metalle aus ihren Erzen l ruht auf dieser Fähigkeit der Kohle.

Ausser mehreren, der organischen Chemie angehörigen Kohlensau stoff-Verbindungen, haben wir hier hauptsächlich zwei abzuhandeln, nach ihrer einfachen Zusammensetzung, nach ihrem Vorkommen u ihrer Bildung hierher gehören. Es sind dieses das Kohlenoxydgas u die Kohlensäure.



a) Kohlensäure $CO_2 = \begin{array}{r} 27{,}27\ C \\ 72{,}73\ O, \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ Acid. carbonicum, fixe Luft, §. 259.

bildet sich durch Verbrennung von Kohle in Luft oder Sauerstoff, durch Glühen von Kohle mit Metalloxyden und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen, durch den Gährungs-, Fäulniss- und Verwesungsprocess organischer Verbindungen.

Sie kommt in der Natur in sehr bedeutenden Quantitäten theils frei, theils gebunden vor. Sie ist ein constanter Bestandtheil der Luft, in welcher sie, wenn auch relativ gegen Sauerstoff und Stickstoff in geringer Menge vorhanden (in 10000 Vol. nur 5 Vol. Kohlensäure), doch einen für die Ernährung der Pflanzen wichtigen Bestandtheil ausmacht. Die Quellen der atmosphärischen Kohlensäure liegen theils in enormen Ausströmungen derselben aus dem Boden, insbesondere in der Nähe erloschener oder noch thätiger Vulkane; theils in der Abdunstung aus der Dammerde, dem Quellwasser und stagnirenden Sümpfen; theils in den Athmungsprocessen von Menschen und Thieren und endlich in den enormen Zersetzungen organischer Stoffe, die fortwährend durch Fäulniss, Gährung und Verwesung, sowie Verbrennung stattfinden.

(Kohlensäuremofetten; Hundsgrotte bei Neapel, Dunsthöhle bei Pyrmont; vulkanische Eifel, Säuerlinge, Gasbäder, Gastouche u. s. w.)

Die Darstellung der Kohlensäure geschieht einfach dadurch, dass §. 260. ein kohlensaures Salz, z. B. kohlensaurer Kalk (Kalkspath, Kreide, Marmor u. s. w.) mit einer verdünnten Säure in einem Gasentwickelungsapparate übergossen wird. Das sich entwickelnde Gas wird entweder einfach in Flaschen geleitet, aus denen es vermöge seiner Schwere die atmosphärische Luft austreibt, oder es wird, wenn es ganz luftfrei sein soll, über ausgekochtem, noch warmem Wasser aufgefangen.



$$CaO, CO_2 + HCl = CaCl + HO + CO_2$$

Eigenschaften. Die Kohlensäure ist bei gewöhnlichen Druck- §. 261. und Temperatur-Verhältnissen ein farbloses, schwach stechend riechendes Gas von 1,529 spec. Gew. 1000 CC. wiegen bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 1,966 Grm. Sie ist nicht brennbar und wirkt erstickend sowohl auf Thiere und Menschen, als auch auf brennende Körper. 1 bis $1/2$ % derselben der Luft beigemischt können noch einige Zeit ohne Nachtheil geathmet werden, während 7—8 %, d. h. eine die Quantität der in der ausgeathmeten Luft enthaltenen Kohlensäure übersteigende Menge, die Luft unathembar machen. Deshalb ist die grösste Vorsicht nöthig in Kellern, worin gährender Wein oder Bier lagert, oder in Brunnen u. s. w., wo freie Kohlensäure aus dem Boden strömt. — Die Kohlensäure röthet Lackmus vorübergehend. Freie Alkalien und alkalische Erden absorbiren und binden die Kohlensäure in bedeutender Menge und sehr schnell,

wenn sie mit derselben in aufgelöstem Zustande zusammentreffen. Auch vom Wasser wird dieselbe, und zwar je nach der Temperatur und dem bestehenden Drucke, in ziemlichen Mengen absorbirt; noch mehr von Alkohol. Nach Bunsen sind die Absorptionscoefficienten für verschiedene Temperaturgrade bei gewöhnlichem Luftdruck die folgenden:

°C.	Kohlensäure in Wasser	Kohlensäure in Alkohol
0°	1,7967	4,3295
3°	1,5787	4,0589
5°	1,4497	3,8908
8°	1,2809	3,6573
10°	1,1847	3,5140
12°	1,1018	3,3807
15°	1,0020	3,1993
18°	0,9318	3,0402
20°	0,9014	2,9465

Aus vorstehender Tabelle geht hervor, dass Wasser von 15° C. bei gewöhnlichem Luftdrucke nur nahezu sein gleiches Volumen Kohlensäure aufgelöst erhalten kann, dass daher alle jene Kohlensäure, die es etwa bei niedereren Temperaturen, oder unter stärkerem Drucke mehr aufgenommen hatte, bei sich ändernden äusseren Verhältnissen wieder aus demselben entweichen muss. Daraus ist dann das Perlen und Moussiren gashaltiger Flüssigkeiten erklärlich, wenn sie entweder unter schwächeren Druck oder in höhere Temperaturen kommen. Daher rührt das Schäumen vieler mit Gas beladener Sprudelquellen, des Champagners u. s. w.

Man hat in der neueren Zeit Apparate construirt, mittelst deren es gelingt, im Kleinen gewisse Flüssigkeiten, wie Wasser, Limonade, Wein u. s. w., mit Kohlensäure unter stärkerem Drucke zu schwängern; die Kohlensäure wird dabei gewöhnlich aus doppeltkohlensaurem Natron mittelst Weinsteinsäure entbunden und — da sie nicht entweichen kann, so presst sie sich selbst in die im obern Theile des Apparates befindliche Flüssigkeit hinein.

In solchen Fällen, wo unter erhöhtem Drucke die Flüssigkeit relativ grössere Gewichtsmengen von Kohlensäure aufnimmt, bleibt das Volum-Verhältniss, in welchem das Gas von Wasser aufgenommen wird, dasselbe. Mit dem vermehrten Drucke nimmt nämlich die Dichtigkeit des Gases der Art zu, dass sein Volum stets in genauem Verhältniss des Druckes steht, so dass bei einem Drucke von 10 Atmosphären bei 0° das Wasser ebenso wie bei gewöhnlichem Drucke das Gas in dem Verhältnisse von 1000 : 1796 dem Volumen nach absorbirt. Natürlich wiegen 1796 Volumina unter 10 Atmosphären Druck viel mehr, als 1796 Vol. bei gewöhnlichem Druck.

Mineralquellen, welche freie Kohlensäure neben wenig aufgelösten alinischen und alkalischen Stoffen enthalten, sind daher nach Bunsen ı ihrem Kohlensäure-Gehalte hauptsächlich abhängig von der *Tempeatur* des Wassers, von der *Elevation* der Quelle über dem Meerespiegel und von der *Höhe der Wassersäule* im Quellenschachte. a es kann, wenn eine Erhöhung dieser Wassersäule möglich ist, daurch der Kohlensäure-Gehalt des Wassers manchmal beträchtlich eröht werden, da selbst nach dem Aufhören des stärkeren Druckes die usgleichung des Gasgehaltes mit dem bei gewöhnlichem Drucke in der uhe nur allmählig erfolgt und erst dann rascher eintritt, wenn das Vasser stark bewegt, oder ein anderes Gas, z. B. Luft, durch dasselbe eleitet wird, oder wenn fein pulverisirte Körper in dasselbe gebracht erden.

Von dem Gehalte an freier Kohlensäure ist hauptsächlich der anenehme erfrischende Geschmack jeden Quellwassers abhängig. Steht in solches Wasser längere Zeit an freier Luft, so tauscht es allmählig inen Theil seiner Kohlensäure gegen Sauerstoff und Stickstoff aus und ekommt dadurch einen faden Geschmack.

Unter einem Druck von 36 Atmosphären wird die Kohlensäure bei ° tropfbar flüssig. Je niederer die Temperatur ist, desto geringer raucht der Druck zu sein, und es genügt bei — 10° ein Druck von 7, bei — 30° ein solcher von 18 Atmosphären, während umgekehrt ei + 10° dieselbe eine Tension von 44½, bei + 30° eine solche von 3½ Atmosphären besitzt.

Im flüssigen Zustande erhält man sie in dem Apparate (Fig. 54), essen Condensationsgefäss mit einer Kältemischung umgeben wird (vergl. . 74). Sie ist eine farblose, in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen icht lösliche, mit Wasser sich nicht mischende Flüssigkeit von 0,93 pec. Gew. bei 0°. Lässt man flüssige Kohlensäure in feinem Strahl in in Gefäss fliessen, so wird durch Uebergang eines Theiles derselben ı den gasförmigen Zustand so viel Wärme gebunden, dass der übrige heil derselben in Gestalt eines feinen, weissen Schnees fest wird. Sonst ann dieselbe durch Hervorbringung von — 70° Kälte als glasartige, urchsichtige Masse erhalten werden. Bei — 65° bereits schmilzt dielbe wieder zur tropfbaren Flüssigkeit.

Feste Kohlensäure und Aether geben ein Gemisch, mittelst dessen ich die stärksten Kältegrade hervorbringen lassen, wodurch es möglich vird, auch manche andere Gase, wie Chlor, Stickoxydulgas, Schwefelvasserstoff u. s. w., tropfbar flüssig zu machen.

Mit den Basen bildet die Kohlensäure *theils neutrale, theils* §. 262.
aure Salze. In ersteren enthält die Basis halb so viel, in letzteren /4 so viel Sauerstoff als die Säure. — Von ersteren sind nur die des

Fig. 54.



Apparat zur Darstellung flüssiger Kohlensäure.

Kali's, Natrons, Ammoniaks und Lithions in Wasser löslich, alle übrig sind unlöslich. Dagegen sind die sauren kohlensauren Salze des Kal Baryts, Strontians, der Magnesia, des Eisenoxyduls, Manganoxyduls u. s. in Wasser ebenfalls löslich. Indem aber das zweite Aeq. der Säure schon be Kochen, ja selbst in Berührung mit der Luft bei gewöhnlicher Temperat entweicht, gehen dieselben als neutrale Salze in den unlöslichen Zustand üb (Bildung von Stalaktiten, Tuff, Ocherabsatz der Eisenquellen u. s. w.)

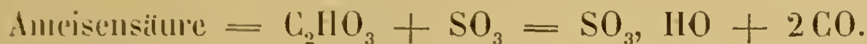
Die meisten kohlensauren Salze werden beim starken Glühen ı Kohle zersetzt, viele derselben schon beim Glühen für sich unter Hint lassung von reinem Oxyd oder Metall.

§. 263. b) Kohlenoxydgas CO = 42,85 C / 57,15 O, = 100,00 von Priestley entdeckt, entste wenn Kohlensäure über glühende Kohle strömt; daher bei jeder V brennung organischer Stoffe, insbesondere in geschlossenen, der L

wenig Zutritt gestattenden Räumen, oder beim Glühen grösserer Quantitäten von Kohle Es entsteht ferner, wenn kohlensaure Salze oder reine Metalloxyde mit Kohle geglüht werden; bei der Zerlegung mancher einfacheren organischen Säuren, namentlich der Oxalsäure und Ameisensäure durch conc. Schwefelsäure, und endlich bei der Zersetzung organischer Stoffe in höheren Temperaturen bei abgehaltener Luft. — In fast allen diesen Fällen wird neben dem Kohlenoxydgas auch Kohlensäure gebildet, und es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass hierbei das Kohlenoxydgas häufig secundär aus der Zersetzung der Kohlensäure durch glühende Kohle entsteht:



$$CO_2 + C = 2\,CO.$$



$$\text{Ameisensäure} = C_2HO_3 + SO_3 = SO_3,\ HO + 2\,CO.$$

Zur Darstellung des Kohlenoxydgases leitet man entweder über §. 264.
in einer Porzellanröhre befindliche glühende Kohlenstücke kohlensaures Gas in langsamem Strome, oder man glüht ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Kienruss, oder man erwärmt Kleesäure mit concentrirter Schwefelsäure und lässt die gleichzeitig auftretende Kohlensäure durch Natronlauge absorbiren, oder man erhitzt Ferrocyankalium mit dem achtfachen Gewicht derselben Säure. Im letzteren Falle findet eine Reihe von Zersetzungen statt, deren Endresultat die Bildung von Ammoniak und Kohlenoxydgas ist:

Ferrocyankalium = $FeKa_2Cy_3$ oder $FeKa_2N_3C_6$ mit concentrirter Schwefelsäure bildet zuerst $2(KaO,\ SO_3) + FeH_2N_3C_6 + x\ SO_3,\ HO$.

Aus diesen letzteren beiden Stoffen entsteht weiter:



$$FeO,\ SO_3 + N_3H_{12}O_3,\ 3\,SO_3 + C_6O_6 = FeO,\ SO_3 + 3\,(AmO,\ SO_3) + 6\,CO.$$

Das Kohlenoxydgas ist geruch- und farblos, irrespirabel, von 0,967 §. 265.
spec. Gewicht; sein Absorptionscoefficient für Wasser ist bei 0° = 0,03287, für Alkohol 0,20443, bei + 20° für Wasser = 0,02312, für Alkohol 0,20443, d. h. von 0° bis + 20° C. löst Alkohol gleich viel dieses Gases auf. (Ein gleiches Verhalten findet auch beim Sauerstoff statt. Vergl. §. 113.) Von Auflösungen des Kupferoxyduls in Salzsäure oder Ammoniak wird es reichlich absorbirt; ebenso auch von schmelzendem Kalium.

Das Kohlenoxydgas konnte bis jetzt nicht flüssig erhalten werden. Es ist brennbar, und zwar mit kaum leuchtender, hellblauer Flamme; es nimmt dabei die Hälfte seines eigenen Volums Sauerstoff auf und giebt damit 1 Vol. Kohlensäure. In der Kohlensäure selbst ist 1 Vol. Sauerstoff auf ½ Vol. Kohlenstoff enthalten. Selbst mit Luft gemengtes Kohlenoxydgas wirkt eingeathmet noch sehr nachtheilig. Es ist neben Kohlensäure in dem Luftgemenge enthalten, welches schon so häufig durch Unvorsichtigkeit, z. B. mit Kohlpfannen oder durch Sperrung der Ofenklappen in Schlafzimmern, den Erstickungstod herbeigeführt hat.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Solcher Verbindungen gibt es eine sehr grosse Anzahl. Sie gehöre nach ihrer Zusammensetzung, ihrem Verhalten und ihrer Entstehun dem Gebiete der organischen Chemie an, weshalb sie auch dort werde abgehandelt werden. Nur bei den beiden nachfolgenden kann man b züglich ihres Vorkommens und der Art und Weise ihrer Entstehun Gründe finden, sie bei den anorganischen Stoffen abzuhandeln.

§. 266. a) Grubengas, Sumpfgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas, Wasse stoffsubcarburet, CH_2 oder C_2H_4 =

$$\begin{array}{r} 75{,}00\ C \\ 25{,}00\ H \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Dieses in der Natur ziemlich verbreitet vorkommende, namentlic in Kohlenbergwerken oft in grosser Menge ausströmende, dann a Sümpfen und Morästen sich entwickelnde Gas bildet sich sowohl b der Fäulniss, als auch bei der trocknen Destillation (Glühen bei Al schluss der Luft) sehr vieler organischer Stoffe. In beiden Fällen i das Gas aber nicht rein, sondern mit verschiedenen anderen Gasen un Dämpfen gemischt. Reiner wird es erhalten, wenn trockne essigsau Salze, z. B. essigsaures Natron, mit einem Ueberschusse von Natro hydrat, oder besser noch Natronkalk erhitzt werden:



$$NaO, C_4H_3O_3 + NaO, HO = 2NaO, CO_2 + C_2H_4.$$

Eigenschaften. Im reinen Zustande farb- und geruchloses Ga von 0,557 spec. Gewicht; Absorptionscoefficient für Wasser von 0° = 0,05449, für Wasser von 20° = 0,03499, für Alkohol von 0° = 0,5225 für Alkohol von 20° 0,47096. — Mit Sauerstoff und selbst mit Lu gemengt explodirt es durch Berührung mit flammenden Körpern äusser heftig. (Schlagende Wetter. Davy's Sicherheitslampe.) Es ist brennba gibt aber eine nur wenig leuchtende Flamme. Mit 2 Volum. Chlor g mengt explodirt es durch den elektrischen Funken, durch Sonnenlich und durch Entzündung unter Abscheidung von Kohle.

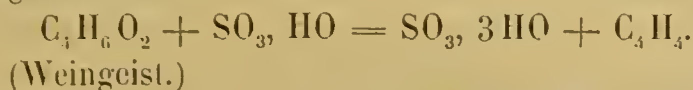
§. 267. b) Oelbildendes Gas, Leuchtgas, schweres Kohlenwasserstoffga Wasserstoffcarburet, Elayl = C_2H_2 oder C_4H_4 =

$$\begin{array}{r} 85{,}72\ C \\ 14{,}28\ H \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Dieses Gas bildet sich meist neben dem vorigen bei der trockne Destillation sehr vieler organischer Stoffe, namentlich kohlenstoffreiche wie Harze, Fette, thierische Substanzen, Holz, oder solcher, die unt Verlust von Wasserstoff und Sauerstoff aus letzterem entstanden sin wie Steinkohlen, Braunkohlen u. s. w.

Endlich entsteht es auch, und dieses ist namentlich für die Dar stellung desselben im Kleinen von Wichtigkeit, durch Behandlung vo

Weingeist mit dem 3—4fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure in der Wärme, oder mit einem Ueberschuss geschmolzener Borsäure, oder mit Zinkchlorid. — Bei der Darstellung mit Schwefelsäure ist es zweckmässig, um das Aufschäumen zu verhüten, eine ziemliche Menge Sand zuzumischen. Ferner muss das entwickelte Gas durch Natronlauge geleitet werden, um beigemischte, als Nebenproduct gebildete schweflige Säure hinwegzunehmen.



$$C_4H_6O_2 + SO_3, HO = SO_3, 3HO + C_4H_4.$$

(Weingeist.)

Eigenschaften. Es ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem, ätherischem Geruch, von 0,987 spec. Gew. Bei — 110° wird es unter starkem Druck tropfbar flüssig. — Seine Absorptionscoefficienten sind bei 0°: für Wasser 0,2563, für Alkohol 3,5950; bei + 20°: für Wasser 0,1488, für Alkohol 2,7131. Angezündet brennt es mit hellleuchtender, bei Mangel an Sauerstoff oder Luft russender Flamme. Mit 3 Vol. Sauerstoff, oder einer grösseren Menge Luft gemengt explodirt es beim Zusammenkommen mit einem brennenden Körper durch plötzliche Bildung von Wasserdampf und Kohlensäure äusserst heftig. — Mit 2 Vol. Chlorgas gemischt und entzündet verbrennt es unter Abscheidung eines dicken, schwarzen Kohlenrauches zu salzsaurem Gas. Mischt man es dagegen mit dem gleichen Volumen Chlor und überlässt dieses Gemenge beider Gase bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so vereinigen sie sich nach kurzer Zeit zu einem schweren, in Wasser untersinkenden, ölartigen, ätherisch riechenden Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_4H_4Cl_2$. Man nennt diese Verbindung: Oel der holländischen Chemiker oder Elaylchlorür, Oleum hollandicum u. s. w.

In der Rothglühhitze zerlegt sich das ölbildende Gas in Kohle und Sumpfgas. — Von rauchender Schwefelsäure wird es reichlich absorbirt und gibt dann auf Zusatz von Wasser bei der Destillation Weingeist. (Berthellot.)

Wie mit Chlor, so verbindet es sich auch mit Brom und Jod, und zwar mit letzterem zu einer krystallisirten Verbindung $C_4H_4J_2$.

Das im Grossen durch trockne Destillation aus Steinkohlen, Braun- §. 268.
kohlen, Harzen, Oel, Holz u. s. w. dargestellte Leuchtgas ist auch nach der Abscheidung der condensirbaren Theerstoffe und nach Entfernung der gebildeten Kohlensäure und etwaigen Schwefelwasserstoffs und schwefliger Säure mittelst Kalkhydrat immer noch ein variables Gemenge verschiedener Gase und in denselben aufgelöster Dämpfe und daher von sehr verschiedenem spec. Gewicht. Die Hauptbestandtheile sind beim Steinkohlengas:

Grubengas 30 — 60 %
Wasserstoff 12 — 45 %

Kohlenoxydgas 8—12 %
Oelbildendes Gas 5—14 %.

Nebstdem Stickstoff und Dämpfe von Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w

Das Harzgas enthält meistens etwas mehr Kohlenoxydgas un weniger Grubengas.

Das Oelgas ist sehr verschieden zusammengesetzt je nach der be der Darstellung angewendeten Hitze und den Apparaten. Es ist durcl schnittlich reicher an Kohlenoxydgas, als das Steinkohlengas, dagege aber auch meistens reicher an ölbildendem Gas, und je reicher es a diesem letzteren ist, desto mehr treten Kohlenoxydgas und Wasserstoff gas in den Hintergrund, während gleichzeitig mit dem ölbildenden Gas auch das Sumpfgas vermehrt ist.

Das Holzgas ist das an Kohlenoxydgas reichste unter allen, da gegen enthält es am wenigsten Wasserstoffgas; an ölbildendem Gas un anderen schweren Kohlenwasserstoffen enthält es durchschnittlich 10—12 %

In allen diesen Leuchtgasen scheinen übrigens die dampfförmige in den Gasen aufgelösten Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol u. s. w wesentlich mit zur Leuchtfähigkeit des brennenden Gases mitzuwirke und man sucht sogar deren Menge künstlich zu erhöhen (Carbonisirun des Leuchtgases).

Alle diese Leuchtgase wirken natürlich in grösseren Mengen, selbs mit Luft gemengt, eingeathmet asphyktisch. Ebenso können dieselbe wenn mit Luft gemengt, gefährliche Explosionen beim Hinzukomme flammender Körper hervorbringen, wenn sie in Zimmern u. dgl. durc Ausströmen sich angehäuft haben.

Das Leuchtgas wird übrigens auch in jeder Kerzen- oder Lampen flamme aus dem Brennmaterial producirt und am Productionsorte so gleich wieder verbrannt.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor.

§. 269. Chlor und Kohlenstoff verbinden sich nicht direct mit einande Der Ausgangspunkt für die Chlorkohlenstoffe ist das vorhin erwähnt holländische Oel, oder die nachher noch zu besprechende Verbindun von Kohlenstoff mit 2 Aeq. Schwefel, oder das Grubengas.

Wird nämlich Elaylchlorür ($C_4H_4Cl_2$ oder C_2H_2Cl), mit Chlorgas ge mischt, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so treten H und Cl zu Salzsäur zusammen; an die Stelle der ausgetretenen H-Aequivalente treten eben soviel Aeq. Chlor, und es entsteht so der Körper C_2Cl_3, genannt Koh lenstoffsuperchlorür.

Leitet man Chlorgas und Schwefelkohlenstoffdampf (CS_2) gemein schaftlich durch eine glühende Porzellanröhre, so entsteht Chlorschwefe und Kohlenstoffsuperchlorid ($C\,Cl_2$). Derselbe Körper entsteht auch

wenn Grubengas, mit überschüssigem Chlorgas gemischt, dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. — Wird Kohlenstoffsuperchlorid für sich durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, so zerfällt es in Kohlenstoffsuperchlorür (C_2Cl_3) und Kohlenchlorid (CCl). Noch reichlicher erhält man aber letztere Verbindung, wenn Kohlenstoffsuperchlorür mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat (KaS, HS) destillirt wird:



$$KaS, HS + C_2Cl_3 = KaCl + HS + S + 2\,CCl.$$

Wird endlich das, wie oben erwähnt, sich bildende und darzustellende Kohlenchlorid für sich einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, indem man dasselbe durch eine mit Porzellanstücken angefüllte glühende Röhre leitet, so wird es unter Abgabe von Chlor zu Kohlenchlorür (C_2Cl).

Von diesen vier eben geschilderten Chlorkohlenstoffen sind das Superchlorid und Chlorid flüssig und aromatisch-ätherisch riechend; während das Superchlorür und Chlorür feste, krystallinische, farblose Stoffe sind. Ersteres riecht kampherähnlich, letzteres schwach fettartig.

Das Superchlorür C_2Cl_3 ist auch unter dem Namen Anderthalb-Chlorkohlenstoff oder Kohlenstofftrichlorid, Carbonium sesquichloratum in der neueren Zeit als Arzneimittel angewendet worden.

Endlich ist hier noch kurz eine Verbindung aus Kohlenstoff, §. 270.
Chlor und Sauerstoff ($CClO$) zu erwähnen, die auch unter dem Namen Phosgengas oder Chlorkohlenoxyd bekannt ist und sich bildet, wenn gleiche Vol. trocknes Chlor und Kohlenoxydgas im Sonnenlichte zusammengebracht werden. Dabei verschwindet die Farbe des Chlors sehr rasch, das Gasgemenge condensirt sich auf sein halbes Volumen, und es entsteht dadurch ein farbloses, erstickend riechendes, die Augen reizendes Gas von 3,424 spec. Gew., welches sich mit Wasser in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt. — Man kann diesen Körper als eine Chlorkohlensäure analog der Chlorschwefelsäure (S. 172) betrachten.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Brom und Jod §. 271.

sind noch so gut wie gar nicht gekannt.

Eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Brom soll sich bisweilen im käuflichen Brom vorfinden und nebst Bromoform als ölige Flüssigkeit bei der Behandlung des Broms mit Kalihydrat zurückbleiben. Eine Verbindung aus gleichen Aeq. derselben bleibt bei der Destillation beider in der Retorte zurück.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel. §. 272.

a) Zweifach-Schwefelkohlenstoff, Schwefelalkohol, Alkohol sulfuris, Sulfocarbonsäure. Seine Zusammensetzung ist: $CS_2 = \begin{array}{r} 15{,}78\ C \\ 84{,}22\ S \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Diese von Lampadius 1796 entdeckte Verbindung bildet sich durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente, wenn Schwefeldämpfe bei abgehaltener Luft über glühende Kohlen streichen.

Zu ihrer Darstellung leitet man Schwefeldampf über in Porzellan- oder Thonröhren glühende Kohlen und fängt das sich bildende Product in gut abgekühlten Flaschen auf. Durch nochmalige Destillation wird es sodann von überschüssigem, darin aufgelöstem Schwefel befreit.

Farblose, das Licht sehr stark brechende Flüssigkeit von 1,272 spec. Gewicht, von widerlichem Geruch und brennendem Geschmack. Siedet bei + 48°, verdampft unter starker Wärmeabsorption reichlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist sehr leicht entzündlich und verbrennt unter Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure (bei Mangel an Sauerstoff unter Abscheidung von Schwefel) mit blauer Flamme. Mit Sauerstoff gemengt und entzündet entsteht eine heftige Explosion.

Von Wasser wird der Schwefelkohlenstoff fast nicht gelöst, er sinkt in demselben unter und wird daher häufig mit Wasser bedeckt aufbewahrt. Dagegen löst und mischt er sich mit Weingeist, Aether, Chloroform u. s. w. fast in jedem Verhältniss. — Der Schwefelkohlenstoff ist ein sehr gutes Auflösungsmittel für Phosphor, Schwefel, Caoutchouk, Gutta-Percha. Jod löst sich in demselben mit schön violettrother Farbe. Eingeathmet wirkt der Schwefelkohlenstoff betäubend.

Man kann den Zweifach-Schwefelkohlenstoff als eine Kohlensäure betrachten, in welcher statt der 2 Aeq. Sauerstoff 2 Aeq. Schwefel vorhanden sind. Und in der That verbindet sich auch derselbe mit elektropositiven Schwefelmetallen zu Salzen von der allgemeinen Formel MS, CS_2, die häufig den kohlensauren Salzen der Formel MO, CO_2 isomorph sind. Daher der Name Sulfocarbonsäure. — Werden solche sulfocarbonsaure Salze durch eine stärkere Säure zersetzt, so wird die Hydrothio-Sulfocarbonsäure HS, CS_2 als braune, ölige, leicht zersetzbare, unangenehm riechende Flüssigkeit frei. Bringt man diese alsbald wieder mit Metalloxyden zusammen, so entstehen wieder sulfocarbonsaure Schwefelsalze. In diesen enthält die Schwefelbase halb so viel Schwefel, als die Sulfocarbonsäure.

Man hat den Schwefelkohlenstoff in der neueren Zeit als äusserliches Arzneimittel angewendet. Ausserdem findet er vermöge seiner obigen Eigenschaften vielfache Anwendung in der Technik.

Der Zweifach-Schwefelkohlenstoff gibt ferner Veranlassung zur Entstehung mehrerer zusammengesetzter, Kohlenstoff, Chlor, Schwefel und zum Theil auch Sauerstoff enthaltender Verbindungen.

§. 273. b) Einfach-Schwefelkohlenstoff, CS, ist eine von E. Baudrimont erst vor Kurzem (Compt. rend. 1857. No. 19) entdeckte und

beschriebene Verbindung, deren Existenz aber Persoz schon vor Jahren ausgesprochen hatte.

Er entsteht, wenn der Dampf des Zweifach-Schwefelkohlenstoffs in höheren Temperaturen auf Platin, Bimsstein, Russ, Holzkohle, thierische Kohle in Stücken einwirkt, oder wenn dieser Dampf in der Rothgluth mit Wasserstoff zusammenkommt. Ferner bildet er sich beim Glühen des Schwefelantimons mit überschüssiger Kohle, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlenoxydgas in der Rothglühhitze, der schwefligen Säure oder des Schwefelchlorürs auf Grubengas (CH_2), durch Zersetzung des Schwefelcyans in der Wärme u. s. w.

Am reinsten erhält man diesen Einfach-Schwefelkohlenstoff durch Einwirkung des Dampfs von Zweifach-Schwefelkohlenstoff auf Platin oder rothglühenden Bimsstein. Bei den übrigen Bildungsvorgängen mischt sich stets Kohlenoxydgas und Schwefelwasserstoff bei. Von diesen beiden Gasen kann man ihn reinigen, indem man das Gasgemenge mit Bleizuckerlösung und salzsaurer Kupferchlorürlösung behandelt, wodurch, wie aus dem früher Mitgetheilten hervorgeht, diese letzteren Gase absorbirt werden.

Die obigen Bildungsweisen deuten darauf hin, dass dieser Einfach-Schwefelkohlenstoff wohl auch ein Bestandtheil des aus schwefelkieshaltigen Steinkohlen gewonnenen Leuchtgases sein möge, und dass er sich auch bei der Darstellung des Zweifach-Schwefelkohlenstoffs bilde.

Baudrimont beschreibt ihn als ein farbloses Gas, schwerer als Kohlensäure, dessen Geruch an den des Zweifach-Schwefelkohlenstoffs erinnere; durch niedere Temperatur sei derselbe nicht condensirbar; Wasser löse sein gleiches Volumen desselben, zersetze ihn aber rasch in Schwefelwasserstoff und Kohlenoxydgas.

Noch raschere Zersetzung erfolge durch Kali- oder Natronlauge; Bleisalzlösungen schwärzen sich nach und nach, wenn sie in Berührung mit demselben sind; Kalkwasser bilde mit demselben Schwefelcalcium unter Abscheidung eines dem angewendeten Gase gleichen Volums Kohlenoxydgas.

In der Rothglühhitze zersetzt er sich durch Platinschwamm, Wasserdampf, Wasserstoff, metallisches Kupfer u. s. w. Mit Chlorgas gemischt zersetzt er sich durch das Sonnenlicht.

Mit Sauerstoff in der Endiometer-Röhre zersetzt gibt er gleiche Volum. Kohlensäure und schweflige Säure.

Angezündet brennt er mit schön blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure, schwefliger Säure und Abscheidung von etwas Schwefel.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Selen, Phosphor, Tellur und Arsen sind noch problematisch.

Der Kohlenstoff kann sich endlich mit einigen Metallen, namentlich

mit Eisen, chemisch verbinden. Diese Verbindungen heissen Kohlenmetalle oder Carburete.

§. 274. In analytischer Beziehung kann zur Untersuchung kommen

A. Kohle. Hier sind meistens die physikalischen Eigenschaften die Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, die Verbrennlichkeit bei erhöhten Temperaturen und bei Zutritt der Luft unter Bildung von Kohlensäure so charakteristisch, dass die Diagnose dadurch sehr leicht wird. Wie die verschiedenen Varietäten der mineralischen Kohle von einander unterschieden werden können, ist schon oben erwähnt worden. Thierische Kohle ist stets stickstoffhaltig und gibt mit Kalium oder Aetzkali geschmolzen Cyankalium. — Graphit und Diamant sind durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch die Fähigkeit, mit Salpeter geschmolzen kohlensaures Kali zu liefern, erkennbar.

B. Kohlenstoff in Verbindungen, und zwar vor Allem

§. 275. a) Kohlensäure. Die freie Kohlensäure ist durch ihre oben angegebenen physikalischen Eigenschaften, ihre Schwere und durch ihr fast absolutes Unvermögen, den Verbrennungsprocess zu unterhalten, ziemlich charakterisirt.

Ausserdem wird sie chemisch nachgewiesen durch ihre Fähigkeit klare Lösungen von Kalk- oder Barytwasser weiss zu trüben und flockige Fällungen von kohlensaurem Kalk oder Baryt darin zu erzeugen. Ein grosser Ueberschuss der Kohlensäure löst diese Fällungen unter Bildung doppeltkohlensaurer Salze wieder auf. — Freie Kohlensäure wird ferner von Kali- oder Natronhydrat sehr rasch und vollständig absorbirt.

Von den kohlensauren Salzen sind die der Alkalien sowohl als neutrale, als auch als saure Salze in Wasser löslich. Erstere besitzen dabei alkalische Reaction, und ihre Lösungen geben mit löslichen Kalk-, Baryt-, Magnesia-, Bleioxyd- u. s. w. Salzen Niederschläge, die sich auch in den schwächsten Säuren leicht und unter Kohlensäure-Entwickelung auflösen. — Die neutralen kohlensauren Salze der übrigen Metalle sind in Wasser unlöslich, dagegen lösen sie sich zum Theil in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält.

Die in der Natur, namentlich in Quell- und Mineralwässern enthaltenen sogenannten Bicarbonate: doppeltkohlensaurer Kalk, doppeltkohlensaure Magnesia und doppeltkohlensaures Eisenoxydul fallen beim Kochen der sie enthaltenden Flüssigkeiten unter Entweichen des zweiten Aequivalents Kohlensäure nieder und können dadurch erkannt und selbst quantitativ bestimmt werden.

Der allgemeinste Charakter aller, sowohl der ungelösten, als gelösten kohlensauren Salze ist der, beim Zusammenkommen mit stärkeren Säuren, z. B. Salzsäure, unter Freiwerden von Kohlensäure zersetzt zu werden. Die Kohlensäure entweicht dabei als Gas unter Aufbrausen,

oder bleibt, wenn das kohlensaure Salz in sehr verdünnter Auflösung sich befindet, vom Wasser absorbirt, wird aber dann durch Erhöhung der Temperatur ausgetrieben.

[Cyansaure Salze entwickeln, mit Säuren übergossen, auch unter Aufbrausen Kohlensäure. Im Rückstande befindet sich aber dann nebst dem fixen Metalloxyd auch Ammoniak an die angewandte Säure gebunden.]

Bei mehreren natürlichen, kohlensauren Salzen, z. B. Dolomit, Magnesit, Spatheisenstein u. s. w., findet die Kohlensäure-Entwickelung erst beim Erwärmen mit Salzsäure statt.

Mit Ausnahme der kohlensauren Alkalien, des kohlensauren Baryts, Strontians und theilweise auch des Kalks verlieren alle übrigen kohlensauren Salze schon durch blosses Glühen ihre Kohlensäure.

Die quantitative Bestimmung der freien Kohlensäure §. 276. geschieht entweder dem Volumen oder dem Gewichte nach. Im ersteren Falle wird dieselbe nebst den sie gewöhnlich begleitenden anderen Gasen unter den bereits früher (Volum-Bestimmung S. 103 und 104) angegebenen Cautelen in einer graduirten Glasröhre gemessen, und in das Gasgemenge eine an einen Platindraht gegossene Aetzkali-Kugel, die man zuvor an der Oberfläche mit etwas Wasser befeuchtet, gebracht. Im Falle die Kohlensäure-Menge sehr bedeutend ist, muss die Kugel nach einiger Zeit herausgezogen, zur Ablösung der oberen Schichte von kohlensaurem Kali abgespült und dann nochmals in das Gas gebracht werden.

Eine andere Methode, die namentlich dann anwendbar ist, wenn die Kohlensäure-Menge eines Gasgemisches nur gering ist im Verhältniss zu den anderen gasförmigen Körpern, wie z. B. in der Luft, ist kürzlich von Pettenkofer *) beschrieben worden. — In eine ihrem Cub.-Inhalte nach genau ausgemessene, trockene, etwa 3000 C.-C. fassende Flasche wird die zu untersuchende Luft mittelst eines Blasebalges eingeführt, so dass man sicher ist, dass alle früher darin vorhanden gewesene verdrängt, und die Flasche nur mit der zu untersuchenden Luftart gefüllt ist. Die Düse des Blasebalges reicht dabei bis auf den Boden der Flasche. Sobald die Flasche in dieser Weise mit der Luft gefüllt ist, saugt man mit einer Pipette 45 Cub.-C. klares Kalkwasser auf und lässt dasselbe in die Flasche einfliessen, worauf dieselbe mit einer gut schliessenden Kappe von Caoutchouk am Halse geschlossen wird, indem man bei dem Ueberziehen der Kappe anfänglich ein Glasröhrchen zwischen Kappe und Hals einklemmt, dann dieses entfernt und dadurch hermetisch schliesst. Man lässt nun das Kalkwasser an

*) Abhandlungen der naturw. techn. Commission der königl. baier. Akademie der Wissenschaften in München. II. Bd. S. 3.

den Wandungen der Flasche herumfliessen, um die Absorption d
Kohlensäure zu bewerkstelligen, und bestimmt in der Zwischenzeit d
Stärke des ursprünglichen Kalkwassers, von dem man die 45 C.-C. g
nommen hat, durch Titrirung mit reiner Oxalsäure-Lösung, d. h. m
bestimmt dessen alkalisches Aequivalent. — Nach Verlauf von 1—2 Stu
den giesst man von dem in der Prüfungsflasche befindlichen, nun the
weise in kohlensauren Kalk verwandelten Kalkwasser 30 Cub.-Cent.
ein enges Gläschen und neutralisirt diese mit der verdünnten Kleesäur
Lösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Um wie vie
Cub.-Cent. Säure man jetzt weniger braucht, als für 30 Cub.-C. frisch
Kalkwasser nöthig wären, so viele Milligrm. Kalk sind von der Kohlensäu
gesättigt worden. Da mit 4 Gew.-Theilen Kalk sich genau 11 Gew.-Thei
Kohlensäure verbinden, so ist die Rechnung leicht auszuführen.

Die hierzu dienende Kleesäurelösung wird nach Pettenkofer erha
ten durch Auflösen von 2,250 Grm. der krystallisirten Kleesäure i
1000 C.-C., d. h. in 1 Liter destillirtem Wasser von 12—16° C.; od
indem man die Mohr'sche Normalkleesäure (63 Grm. auf 1000 Wasse
auf das 28fache verdünnt. Jeder C.-C. der so verdünnten Oxalsäu
repräsentirt das stöchiometrische Aequivalent von 1 Milligrm. Kalk.

Natürlich muss bei diesem Verfahren Temperatur und Druckve
hältniss der untersuchten Luft berücksichtigt und nach §. 142 bemesse
und corrigirt werden.

Die Grenze der verschwindenden Alkalinität des Kalkwassers un
damit die Grenze des Zusatzes von Oxalsäure-Lösung wird nach Petten
kofer bei obiger Ausführung am besten erkannt, wenn man mittels
eines Glasstabes einzelne Tropfen der Flüssigkeit auf einen Streifen Cu
cuma-Papier bringt und die am Umkreis des Tropfens eintretende Fä
bung des Papieres beachtet. Selbst ¼ Milligrm. freier Kalk kann noc
auf diese Weise erkannt werden.

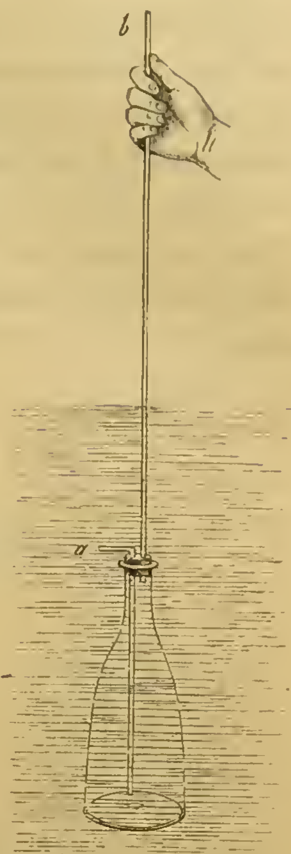
Dass sich in analoger Weise auch das bezüglich seines Gehalte
vorher festgestellte Kalkwasser zur Prüfung freie Kohlensäure enthalten
der Flüssigkeiten verwenden lasse, ist klar.

Eine von Gilm zu gleichem Zwecke angegebene Methode lässt übe
in einer langen Glasröhre auf Glasstücken ausgebreitetes Barytwasse
Luft mittelst eines Aspirators streichen und bestimmt die Quantität de
gebildeten kohlensauren Baryts durch Filtration bei abgehaltener Luf
und Umwandlung des letzteren in Chlorbaryum, dessen Chlor dann be
stimmt wird, oder das man in schwefelsauren Baryt umwandelt.

Die Bestimmung der Kohlensäure nach dem Gewichte wir
in der Regel bei Mineralwasser-Analysen vorgenommen, wenn der Kohlensäure-Gehalt derselben ermittelt werden soll. — Ein klares Gemisch aus Chlorbaryum-Lösung und Ammoniak bringt man in eine grosse 1000—1200 C.-C.

fassende, vorher genau ausgemessene Flasche. Diese Flasche wird nun mit der auf Kohlensäure zu prüfenden Flüssigkeit in geeigneter Weise gefüllt. Um hierbei einen Verlust an Kohlensäure durch die Berührung mit der Luft zu vermeiden, geschieht die Füllung entweder mittelst eines Stechhebers, oder noch besser mittelst einer eigenen Vorrichtung (Fig. 55), unter dem Wasserspiegel der Quelle. Bei *a* strömt das Wasser unter dem Quellenspiegel ein, während bei *b* gleichzeitig die Luft über dem Quellenspiegel entweicht. Nachdem sich der entstandene kohlensaure (und meist auch schwefelsaure) Baryt abgesetzt hat, prüft man mit etwas neuer Mischung aus Chlorbaryum und Ammoniak, und wenn hierdurch in der klaren Flüssigkeit keine Trübung mehr entsteht, filtrirt man den weissen, oder bei Eisengehalt des Wassers gelblichen Niederschlag von der Flüssigkeit ab und spült die Flasche nebst deren Inhalt mit destillirtem Wasser gut aus. Ein etwa an den Glaswandungen festsitzender, mechanisch nicht ablösbarer Theil des kohlensauren Baryts wird mit salzsäurehaltigem Wasser gelöst, durch eine Mischung aus kohlensaurem und Aetzammoniak präcipitirt, gut ausgewaschen und mit dem auf dem Filter befindlichen Antheil vereinigt. Der sämmtliche kohlensaure Baryt wird bei 100° vollständig getrocknet und schliesslich gewogen.

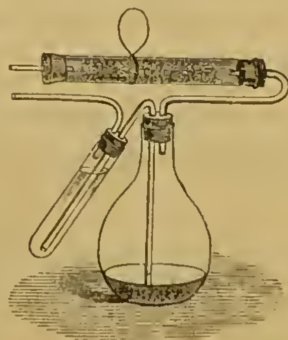
Fig. 55.



Apparat zur Füllung kohlensäurehaltigen Wassers unter dem Quellenspiegel.

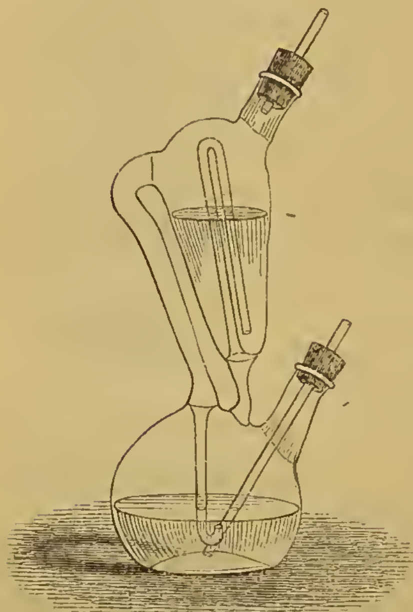
Um nun zu erfahren, wie viel dieser Niederschlag Kohlensäure enthält, nimmt man eine abgewogene Portion desselben in einen Kohlensäure-Bestimmungsapparat (Fig. 56), füllt eine kleine Quantität Wasser dazu, gibt in das anhängende, mit einem Korkstöpsel verschliessbare Gläschen Salpetersäure, setzt eine kleine Chlorcalcium-Röhre an und wiegt jetzt den ganzen Apparat. Ist dieses geschehen, so lässt man durch Saugen mittelst einer Pipette am Ende der Chlorcalcium-Röhre die Salpetersäure aus dem anhängenden Gläschen in das Gefäss überfliessen. Es wird jetzt sämmtlicher kohlensaure Baryt zersetzt, die Kohlensäure entweicht durch die Spitze der Röhre und lässt die etwa mitgenommene Feuchtigkeit bei dem Chlorcalcium zurück. Schliesslich taucht man das Gläschen noch einige Minuten in heisses destillirtes Wasser, saugt etwas Luft durch den Apparat, trocknet ihn

Fig. 56.


Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat.

sorgfältig ab und wiegt ihn, nachdem er erkaltet ist. Die Gewicht differenz gegen die erste Wägung ist gleich der in der angewendete Portion enthalten gewesenen Kohlensäure. Wenn man auf diese Wei das aus 2—3 einzelnen Versuchen gewonnene Mittel auf die Gesamm menge des Niederschlags berechnet, weiss man damit die Quantität d in der angewendeten Wassermenge vorhandenen freien und gebun denen Kohlensäure. Zieht man nun von dieser Gesammtmenge d durch andere Versuche ermittelte Quantität der gebundenen Kohlensäu ab, so erhält man natürlich die der freien Kohlensäure durch einfac Rechnung.

Fig 57.



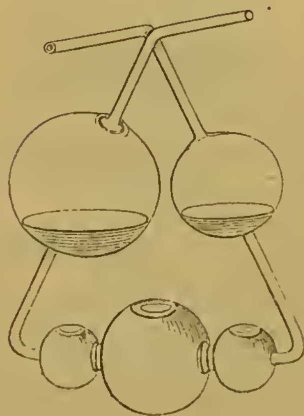
Apparat zur Kohlensäure - Bestimmung bei Gährung.

Einen ähnlichen Apparat (Fig. 57) b nutzt man auch zur Bestimmung des Ko lensäure-Quantums, welches sich bei d Gährung einer zuckerhaltigen Flüssigk auf Zusatz von Hefe bildet. Anstatt Chlo calcium enthält dieser concentrirte Schw felsäure. Auch kann derselbe compendiös von Geisler in Bonn construirte Glasappara wie dieses schon aus obiger Beschreibun hervorgeht, dazu dienen, in kohlensau ren Salzen, oder einem Gemenge de selben mit anderen Salzen, also auch obigem Mineralwasser-Niederschlag die Men der Kohlensäure zu finden.

Diese Apparate sind verschieden m dificirt worden. Eine Hauptsache ist di dass sie nicht zu schwer sind und in alle ihren Theilen gut schliessen. Anstatt der Salpetersäure wendet ma zur Zersetzung der kohlensauren Salze bisweilen auch Schwefelsäure a

Endlich kann die Kohlensäure auch dem Gewichte nach b stimmt werden, indem man dieselbe, natürlich befreit von Wasserdämpf und anderen absorbirbaren Gasen, in einem m concentrirter Kalilauge gefüllten sogenannten Liebig schen Kaliapparate (Fig. 58) auffängt, welcher v und nach der Operation gewogen wird. Diese A der Bestimmung wird insbesondere bei der Ve brennungs-Analyse organischer Stoffe angewende (Vergl. das Capitel Elementar-Analyse in der orga Chemie.)

Fig. 58



Liebig's Kaliapparat.

Die Gewichtsbestimmung der in kohlensäur haltigem Wasser aufgelösten doppeltkohlensaure Verbindungen des Kalks, der Magnesia und d

Eisenoxyduls in Mineralwässern geschieht gewöhnlich dadurch, dass eine gemessene oder gewogene Wassermenge in einem Glaskolben mehrere Stunden lang anhaltend gekocht wird. Das verdampfende Wasser wird durch destillirtes Wasser wieder ergänzt. Die unlöslich gewordenen, jetzt einfach kohlensauren Salze werden abfiltrirt, die darin enthaltenen Basen einzeln ihrer Menge nach bestimmt und dann auf doppeltkohlensaure Salze berechnet.

Die Quantität der in Wasser löslichen kohlensauren Salze der Alkalien kann nach Entfernung der doppeltkohlensauren Erden bestimmt werden durch Fällung mit Chlorcalcium. Der Niederschlag kann, falls keine phosphorsauren Salze anwesend sind, nach dem Trocknen einfach gewogen und auf seinen Kohlensäure-Gehalt berechnet werden. Andernfalls bestimmt man seinen Kohlensäure-Gehalt wie oben in dem Kohlensäure-Apparate.

Da Kohlenoxydgas nur bei der Verbrennung von Kohle bei §. 277.
Anwesenheit von Kohlensäure, oder bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf manche organische Stoffe entsteht, so wird seine Nachweisung und Bestimmung selten Aufgabe der Untersuchung. Man wird es an seinen oben geschilderten Eigenschaften, insbesondere an seiner Absorbirbarkeit durch salzsaure oder ammoniakalische Kupferchlorür-Lösungen und an seinem Verhalten gegen Chlor oder fünffach Chlorantimon, mit welchen es Phosgengas bildet, erkennen. Um es quantitativ zu bestimmen, muss zuvor die Kohlensäure entfernt werden, dann kann man es, mit Sauerstoff gemengt, durch den elektrischen Funken in Kohlensäure verwandeln und als solche bestimmen.

Zur analytischen Nachweisung und Bestimmung des Grubengases §. 278.
und des ölbildenden Gases kann man sich ausser den schon beschriebenen Eigenschaften derselben noch folgender bedienen: Das ölbildende Gas wird von einer Mischung aus wasserfreier und rauchender Schwefelsäure absorbirt. Man bringt diese Mischung nach Bunsen am besten mittelst einer Coaks-Kugel in das trockne Gasgemenge und entfernt sie nach vollendeter Absorption wieder. Die dadurch im Eudiometer verbreiteten sauren Dämpfe werden mittelst einer Kali-Kugel wieder entfernt. Im Falle noch andere absorbirbare Gase zugegen sind, werden diese vor dem ölbildenden Gase hinweggeschafft. — Mit Sauerstoff gemengt verbrennt das ölb. Gas durch den elektrischen Funken zu Kohlensäure und Wasser. Um die Heftigkeit der Explosion und die Zertrümmerung der Eudiometer-Röhren zu vermeiden, muss das Gas mit so viel Luft verdünnt werden, dass auf 1 Theil des explosiven Gemenges etwa 20 Theile nicht verbrennliches Gas vorhanden sind.

Das Grubengas wird von der wasserfreien Schwefelsäure nicht absorbirt, und es kann daher seine Bestimmung nur auf dem elektri-

schen Verbrennungswege, natürlich mit derselben Vorsicht, wie beim ölbildenden Gase geschehen.

Die zur analytischen Bestimmung kaum jemals kommenden Chlorkohlenstoff-Verbindungen, ferner die Schwefel-Kohlenstoffe sind durch ihre oben angeführten Eigenschaften hinlänglich charakterisirt, und namentlich der Zweifach-Schwefelkohlenstoff an seinem Geruch, seiner Flüchtigkeit, specifischen Schwere und Unlöslichkeit in Wasser, seiner Brennbarkeit und Fähigkeit, Schwefel in beträchtlicher Menge zu lösen, leicht erkennbar.

Bor. B. = 10,9.

§. 279. Das Bor wurde 1808 gleichzeitig von Davy in England und Gay-Lussac und Thenard in Frankreich aus der Borsäure dargestellt. In der neueren Zeit haben namentlich Wöhler und Deville sich mit der Gewinnung und Reindarstellung desselben im krystallisirten Zustande beschäftigt.

Ausser der an den Ufern der Lagunen von Sasso bei Siena in Toscana, auf der liparischen Insel Volcano und in Tibet vorkommenden natürlichen Borsäure findet sich noch der Borazit ($3MgO, 4BO_3$) in den Gypsfelsen von Lüneburg und in Holstein, ferner der Tinkal ($NaO, 2BO_3 + 10HO$) in Tibet, Indien und Chile, endlich der sogenannte Hydroboracit, Boronatrocalcit und Borocalcit natürlich vor. Geringe Mengen von Borsäure fand man ferner in vielen Gebirgsarten und Mineralwässern, und in der neuesten Zeit fanden Wittstein und Apoiger selbst in dem als Bandwurmmittel gebräuchlichen Samen der Maesia picta (Saoria genannt) kleine Mengen von Borsäure.

§. 280. Darstellung. Während man das Bor früher nur als grünlichbraunes unansehnliches Pulver erhielt, indem man Borsäure oder Borfluorkalium mittelst Kalium durch Glühen zersetzte, haben Wöhler und Deville dasselbe in der neuesten Zeit krystallisirt dargestellt, indem sie die Borsäure (100 Grm.) mit Aluminium (80 Grm.) in einem bedeckten Kohlentiegel einer fünfstündigen starken Glühhitze aussetzten. Sie zeigten ferner, dass das durch Glühen von wasserfreier Borsäure mit Natrium ($10BO_3$ auf $6Na$) unter einer Kochsalzdecke leicht darstellbare amorphe Bor durch zweistündiges Schmelzen mit Aluminium bei hohen Temperaturgraden in krystallisirtes Bor verwandelt werden kann. Das Aluminium löst hierbei das Bor auf, und scheidet es beim Erstarren theilweise auf der Oberfläche aus. Durch Auflösen der geschmolzenen Masse erhält man aus dem Innern des Aluminium-Regulus noch schönere und grössere Krystalle, zugleich mit graphitartigem

Bor in dünnen undurchsichtigen sechsseitigen Tafeln von blasser Kupferfarbe.

Eigenschaften. Es geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass das Bor gleich dem Kohlenstoff in drei allotropischen Zuständen, einem amorphen (kohleartigen), einem graphitartigen und einem krystallisirten erhalten werden kann. Der letztere ist der dem Diamant analoge Zustand; und in der That besitzt das krystallisirte Bor mehrere der wesentlichen physikalischen Eigenschaften des Diamants, weshalb man diese Krystalle auch Bordiamanten genannt hat. Sie sind theils granatroth, theils honiggelb, in vollkommen reinem Zustand jedoch farblos, von starkem Lichtbrechungsvermögen, Glanz und einer Härte, die der des Diamants gleich kommt. Manche Varietäten ritzen sogar den Diamant. Gleich dem Diamant kann das Bor, jedoch nur oberflächlich, durch sehr starkes Erhitzen in Sauerstoff oxydirt werden. Die sich bildende nicht flüchtige Borsäure hindert das Fortbrennen. — Wöhler und Deville haben drei verschiedene Varietäten von Bordiamanten erhalten, deren Verschiedenheit von einem wechselnden Gehalte an Aluminium und Kohlenstoff [in der Diamantmodification] bedingt zu sein scheint. Die Krystalle scheinen zum Theil quadratische Formen zu besitzen. Das spec. Gewicht der Bordiamanten ist 2,68. — Von Säuren werden die Krystalle nicht angegriffen, ebenso sind sie unveränderlich in concentrirter kochender Natronlauge. Schmelzendes Natronhydrat und kohlensaures Natron lösen sie dagegen in der Glühhitze auf, während schmelzender Salpeter ohne Einwirkung ist. Mit Platin und Palladium bildet das Bor leicht schmelzbare Verbindungen. In Chlorgas geglüht verbrennt das Bor zu Borchlorid; dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen des Bors in Chlorwasserstoff. §. 281.

Verbindung des Bors mit Sauerstoff.

Beide Elemente verbinden sich nur in einem Verhältnisse mit einander, nämlich zu §. 282.

Borsäure, Acidum boracicum, Sal sedativ. Hombergi BO_3 =

31,22 B
68,78 O
100,00.

Diese Säure kommt, wie schon oben gesagt, sowohl frei, als gebunden in der Natur vor, und da wo sie frei vorkommt, nämlich hauptsächlich in den Dampfausströmungen (Fumarolen) toscanischer Gebirge, gewinnt man dieselbe durch Condensation dieser Dämpfe in kaltem Wasser. (Lagoni.) Durch Verdampfung des Wassers erhält man die Borsäure als Hydrat im krystallisirten Zustande. Sie ist jedoch

noch sehr unrein, indem nur 74—84 % Borsäurehydrat in dem so erhaltenen Producte enthalten sind.

Rein erhält man dieselbe, wenn Borax (borsaures Natron) in kochendem Wasser gelöst mit überschüssiger Salzsäure zersetzt, und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle noch einmal im kochenden Wasser gelöst werden. Die anschiessenden Krystalle enthalten 43 % Wasser und sind BO_3, 3 HO. Bis 160° erhitzt verlieren sie 1 ½ Aequiv. Wasser, und beim Glühen entsteht wasserfreie Borsäure.

§. 283. Eigenschaften. Die krystallisirte Borsäure bildet farblose und geruchlose Krystallblättchen von schwach saurem Geschmack. Sie löst sich in 3 Thl. kochendem und in 26 Theilen kaltem (+ 15° C.) Wasser. Auch in Weingeist löst sie sich und ertheilt der Flamme desselben eine grüne Färbung. Die wässrige Lösung färbt Lackmus-Papier nur weinroth, bräunt aber auch zugleich das Curcuma-Papier. Beim Glühen bildet die Borsäure unter Verlust ihres Wassers eine dickflüssige, zähe feuerbeständige Masse, die beim Erkalten ein farbloses sprödes Glas liefert. Sie verflüchtigt sich in geringer Menge mit heissen Wasserdämpfen. Obwohl sie auf nassem Wege nur eine sehr schwache Säure ist, so treibt sie doch vermöge ihrer Feuerbeständigkeit beim Glühen sehr viele andere starke Säuren aus. — Sie löst beim Schmelzen die Metalloxyde auf und bildet mit denselben häufig charakteristisch gefärbte Verbindungen, weshalb sie, noch häufiger aber das saure borsaure Natron (Borax) in der analytischen Chemie vielfache Anwendung findet. Durch Wasserstoff oder Kohlenstoff kann sie nicht desoxydirt werden, wohl aber durch Kalium, Natrium u. s. w.

Sie bildet mit den Basen Salze, von denen man jene als neutrale betrachtet, in denen die Basis ⅓ des Sauerstoffs der Säure enthält. Das gewöhnlichste Salz derselben ist der Borax (NaO, 2 BO_3). Er ist ein saures Salz, seine Lösung reagirt aber gleich der freien Borsäure alkalisch.

Eine Verbindung des Bors mit Wasserstoff kennt man bis jetzt nicht.

§. 284. Die übrigen Verbindungen sind:

Borchlorid BCl_3, durch Glühen wasserfreier Borsäure und Kohle in Chlorgas darstellbar. Condensirbares, an der Luft rauchendes, mit Wasser in Salzsäure und Borsäure sich zersetzendes farbloses Gas von 4,035 spec. Gewicht. Kann durch starke Abkühlung tropfbar flüssig werden und siedet dann bei + 17° C.

Borbromid BBr_3, in ähnlicher Weise darstellbar, ist eine farblose leicht bewegliche, bei 90,5 siedende Flüssigkeit von 2,69 spec. Gewicht.

Mit Jod scheint sich das Bor nicht zu verbinden.

Borfluorid BFl_3, durch Erhitzen von Borsäure, Flussspath und englischer Schwefelsäure:

$$BO_3 + 3\,CaFl + 6(SO_3, HO) = 3(CaO, SO_3) + 3(SO_3, 2\,HO) + BFl_3.$$

Erstickendes, farbloses Gas von 2,312 spec. Gewicht; greift Glas nicht an; raucht sehr stark an der Luft; zieht Wasser selbst durch Vereinigung der Elemente desselben in organischen Stoffen sehr begierig an; 1 Vol. Wasser löst 700 Vol. des Gases. Das mit Gas vollständig gesättigte Wasser besitzt ein spec. Gewicht von 1,77, raucht durch Verflüchtigung von Fluorbor stark an der Luft, noch mehr beim Erwärmen, bis es endlich bei einem spec. Gewicht von 1,58 als Hydrat flüchtig wird.

Wird die wässrige Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich Borsäure ab, und es ist jetzt in dem Wasser sogenannte Borfluorwasserstoffsäure (HFl, BFl_3) enthalten, die sich beim Verdampfen in Borfluorid und freie Fluorwasserstoffsäure zersetzt.

Es existiren nach Wöhler auch: Boroxychlorid, Boroxybromid und Boroxyfluorid.

Borsulfid BS_3 entsteht durch Erhitzen von Bor in Schwefeldampf oder in Schwefelwasserstoff. Weisser, fester, krystallinischer Körper von reizendem Geruch, mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in Borsäure und Schwefelwasserstoff sich zersetzend.

In analytischer Beziehung ist die freie Borsäure an ihren §. 285.
oben geschilderten Eigenschaften, namentlich ihrer Leichtlöslichkeit in heissem Wasser, an der Fähigkeit sowohl Lackmus-, als Curcuma-Papier zu verändern und endlich an der Fähigkeit brennendem Weingeist eine grüne Farbe zu ertheilen, leicht erkennbar. Von den borsauren Salzen sind nur die der Alkalien in Wasser leicht löslich; sie besitzen alkalische Reaction und absorbiren in wässriger Lösung verschiedene Gase, z. B. Kohlensäure, Chlor, Schwefelwasserstoff u. s. w. sehr reichlich. Auch Schwefel löst sich beim Kochen darin auf. — Die Verbindungen der Borsäure mit den übrigen Metalloxyden sind schwer-, aber nicht unlöslich. Die löslichen Alkali-Salze geben daher mit Chlorcalcium nur in concentrirter Lösung Niederschläge. Zusatz von mehr Wasser löst dieselben wieder auf. Ebenso sind sie löslich in überschüssigem Chlorcalcium, in Ammoniak-Salzen und in freien Säuren. Letztere scheiden bei nicht zu verdünnten Lösungen die Borsäure krystallisirt ab. — Ist die Lösung eines borsauren Salzes in Wasser so verdünnt, dass Salzsäure keine Fällung mehr bewirkt, so erkennt man die Borsäure noch daran, dass ein in diese Lackmus-Papier röthende Flüssigkeit getauchter Streifen Curcuma-Papier durch Trocknen bei 100° braunroth gefärbt erscheint.

[Doch darf in diesem Falle keine freie Schwefelsäure und keine sehr concentrirte Salzsäure anwesend sein, indem beide durch Zerstörung des Papieres bräunend wirken und daher zu Täuschungen Anlass geben können.

Borsaure Salze mit Weingeist und nicht zu wenig concentrirt Schwefelsäure versetzt ertheilen der Flamme des Weingeistes, wenn da Gefäss, in welchem der Versuch angestellt wird, vorher erwärmt wurd eine gelbgrüne Färbung. Namentlich wird diese Färbung deutlich, wen man die Flamme auslöscht und aufs Neue anzündet.

§. 286. Die quantitative Bestimmung der Borsäure ist ausserorden lich schwierig, einestheils weil dieselbe mit keiner Basis eine absol unlösliche Verbindung bildet, andererseits weil sie im freien Zustan sich sowohl beim Abdampfen der wässrigen, als alkoholischen Lösun theilweise verflüchtigt. Diesem kann nur durch Zusatz einer hinreiche den Menge von Alkali vorgebeugt werden.

Berzelius und in neuester Zeit Stromeyer schlagen zur B stimmung derselben die Bildung von Borfluorkalium, die bei Zusatz vo Fluorwasserstoffsäure und essigsaurem Kali erfolgt, vor. Diese Verbi dung ist in Wasser sehr schwer- und in Alkohol unlöslich.

Schweizer verwandelt die Basis des borsauren Salzes durch Ei dampfen mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbad in Chlormeta trocknet so lange, bis keine salzsauren Dämpfe mehr entweichen, un bestimmt dann den Chlor-Gehalt durch Silberlösung. Aus dem Chlo Gehalte berechnet er dann den Borsäure-Gehalt des Salzes.

Silicium. Si. = 22,3.

§. 287. Dieses dem Bor und Kohlenstoff in mehrfacher Beziehung ähnlic Element wurde zuerst von Berzelius 1824 im isolirten Zustande dargestel

Es findet sich nur in der Sauerstoffverbindung, als sogenannte Kie selsäure aber sehr häufig in der Natur vor, und zwar theils als fre Kieselsäure (Bergkrystall, Quarz, Opal u. s. w.), theils in Verbindun mit verschiedenen Basen sogenannte Silicate bildend (Granaten, Ep dote, Feldspathe, Glimmer, Pyroxene, Amphibole, Zeolithe u. s. w. u. s. w. ferner findet sich Kieselsäure in allem Wasser in geringer Menge un endlich im pflanzlichen und thierischen Organismus. Namentlich d Gramineeen, dann die Haare und Federn der Thiere sind verhältnis mässig reich an Kieselsäure.

§. 288. Darstellung. Während man früher das Silicium hauptsächlic aus dem Kieselfluorkalium durch Glühen mit Kalium abschied, oder da Fluorsiliciumgas über schmelzendes Kalium leitete und in beiden Fälle das gebildete Fluorkalium durch Waschen mit Wasser entfernte, habe Wöhler und Deville in der neuesten Zeit theils durch Schmelzen vo Fluorsiliciumnatrium, oder einem Gemenge von Wasserglas und Kry lith mit Aluminium (Wöhler), oder von Fluorsiliciumkalium, Natrium un

Zink (Deville) und Behandeln der erkalteten Masse mit Salzsäure und mässig starker Fluorwasserstoffsäure das Silicium dargestellt.

Eigenschaften. Gleich dem Kohlenstoff und Bor kann es in drei verschiedenen Modificationen, einer amorphen, graphitartigen und krystallisirten erhalten werden. In ersterem Zustande bildet es ein braunes Pulver, welches sich durch Glühen an der Luft zu Kieselsäure verbrennen lässt, während es bei Abschluss der Luft erhitzt dichter und damit unverbrennlich wird. §. 289.

Das graphitartige Silicium bildet undurchsichtige, metallglänzende Krystallblätter von einer ins Bleigraue spielenden Farbe. Es ist sehr hart, greift das Glas stark an, nicht aber den Topas, hat bei + 10° ein spec. Gewicht von 2,49 und bleibt selbst beim Glühen in Sauerstoff unverändert. Widersteht allen Säuren, wird aber von Kali- oder Natronlauge unter Wasserstoffentwickelung, oder von schmelzendem kohlensaurem Kali unter Ausscheidung von Kohle und Kohlenoxydgas oxydirt und gelöst. In trocknem Chlorgas erhitzt glimmt es und verbrennt zu Chlorsilicium.

Das krystallisirte Silicium bildet entweder grosse, dunkel eisengraue, aus aggregirten Tetraedern oder Oktaedern bestehende Nadeln, die im reflectirten Lichte wie Eisenglanz röthlich irisiren, oder seltener rundum ausgebildete Oktaeder, oder endlich geschmolzene, stahlgraue, dem Eisenglanz ähnliche, Glas ritzende, spröde Kügelchen, welche durch Streifung Spuren von Krystallisation, aber keine Spaltbarkeit zeigen.

Das Silicium legirt sich mit mehreren Metallen, von denen namentlich die Legirung mit Kupfer durch ihre Dehnbarkeit und Festigkeit ausgezeichnet ist.

Verbindungen des Silicium mit Sauerstoff.

Während man lange Zeit als einzige Oxydationsstufe des Siliciums die Kieselsäure betrachtete, haben Wöhler und Buff in der neuesten Zeit ein Siliciumoxyd in der Verbindung mit Wasser als Siliciumoxydhydrat $Si_2O_3, 2HO$ nachgewiesen und sogar die mögliche Existenz einer Verbindung SiO dargethan.

Das Siliciumoxydhydrat wird bei der später zu beschreibenden §. 290.
Darstellung des Siliciumchlorür-Chlorwasserstoffs reichlich als Nebenproduct erhalten, wenn man das bei der Condensation dieses letzteren Präparates entweichende, mit Dampf des Siliciumchlorür-Chlorwasserstoffs beladene Wasserstoffgas in eiskaltes Wasser leitet und die ausgeschiedene amorphe Masse über Schwefelsäure trocknet.

Schneeweisser, voluminöser, amorpher, auf Wasser schwimmender Körper. Wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien, selbst von Ammoniak unter Wasserstoffgasentwickelung zu Kieselsäure gelöst. Ueber

300° erhitzt entzündet es sich und verglimmt lebhaft mit phosphorescirendem Licht, indem sich zugleich Wasserstoff entwickelt, welcher sich mit Explosion entzündet. In Sauerstoff ist die Verbrennung sehr glänzend. Wird es bei Luftabschluss, oder in Wasserstoffgas erhitzt, so entsteht Siliciumwasserstoffgas, welches jedoch dabei grösstentheils wieder unter Hinterlassung von amorphem Silicium sich zersetzt. — Das Siliciumoxydhydrat ist in Wasser etwas löslich. Die Lösung zersetzt sich unter fortwährender Entwickelung von Wasserstoff allmählig. Viele Metallsalze, ferner selenige Säure u. s. w. werden vom Siliciumoxydhydrat reducirt.

§. 291. Siliciumsäure, Kieselsäure SiO_3 = 47,07 Si
52,93 O
100,00.

Die natürlich vorkommende Kieselsäure ist entweder krystallisirt (Bergkrystall), oder amorph (Opal). Die künstlich dargestellte kann auf verschiedene Weise, insbesondere durch Zersetzung ihrer Verbindungen mittelst starker Säuren, oder aus dem Chlorkiesel und Fluorkiesel mittelst Wasser dargestellt werden.

Die künstlich dargestellte ist nach dem Glühen ein weisses, sandiges, in der Löthrohrflamme unschmelzbares, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure in allen übrigen Säuren, sowie in Wasser unlösliches Pulver. Löst sich beim Kochen mit ätzenden Alkalien in geringer Menge auf.

Viel leichter als die geglühte Säure ist das Hydrat derselben löslich. Man erhält es durch Zersetzung kieselsaurer Alkalien mit nicht überschüssiger Salzsäure. Ist die Lösung sehr verdünnt, so kann das abgeschiedene Hydrat sogar in Auflösung bleiben. Bei weniger verdünnter Lösung wird nach einigem Stehen die ganze Flüssigkeit gallertartig steif, so dass sie meist nur stückweise aus den Gefässen herausgenommen werden kann. Ist die Lösung concentrirt, so entsteht alsbald auf Zusatz der Säure eine klumpige gallertartige Ausscheidung.

Durch Waschen mit Wasser von anhängenden Salzen u. s. w. befreit, dann an der Luft getrocknet ist die Zusammensetzung SiO_3, HO und bei 100° getrocknet $2SiO_3$, HO. — Beide Hydrate lösen sich in kochender Salzsäure, am reichlichsten, wenn sie noch nicht zur Ausscheidung gekommen waren. Dampft man die salzsaure Lösung des Kieselsäurehydrates zur Trockne ab, so wird es in Wasser und Säuren ganz unlöslich.

Auch bei den Verbindungen der Kieselsäure mit Basen trifft man welche, die in Säuren lösliche, andere, welche in Säuren unlösliche Kieselsäure enthalten. Man hat deshalb auch zwei verschiedene Modificationen angenommen und dieselben als a Kieselsäure und als b Kieselsäure bezeichnet. — Die in Säuren unlöslichen und unzersetzbaren kieselsauren Salze werden löslich, oder wenigstens zersetzbar, wenn sie

mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien, Kalk oder Baryt geschmolzen werden.

Verbindungen des Silicium mit Chlor.

a) Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff Si_2Cl_3, 2 HCl entsteht, wenn trocknes salzsaures Gas über krystallinisches Silicium, welches in einer langen Glasröhre nicht zum sichtbaren Glühen gebracht ist, geleitet wird. §. 292.

In einer U-förmigen in einer Kältemischung stehenden Röhre condensirt es sich zur tropfbaren, farblosen, an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit von 1,65 spec. Gewicht und von 42° Siedepunkt. Der Dampf dieser Verbindung ist so leicht entzündlich wie Aetherdampf und verbrennt, mit Sauerstoff gemischt und durch den elektrischen Funken entzündet, mit starker Explosion zu Kieselsäure, Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Si_2O_3, 2 HO. Analoge Verbindungen können auch mit Brom und Jod erhalten werden.

b) Siliciumchlorid, $SiCl_3$, Chlorkiesel, bildet sich und wird erhalten entweder durch Verbrennung von Silicium in Chlorgas, oder leichter und reichlicher, indem man über ein in einer Porzellanröhre glühendes Gemenge von Kieselsäure und Kohle trocknes Chlorgas leitet und das entstandene Product in einer U-förmigen Röhre mittelst einer Kältemischung condensirt. Von beigemischtem Chlor befreit man die Flüssigkeit durch Schütteln mit Quecksilber und rectificirt sie nochmals in trocknen Destillirgefässen. §. 293.

Farblose, sehr bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei + 59° C. siedet und ein spec. Gewicht = 1,52 besitzt. Zersetzt sich sehr leicht mit Wasser in Kieselsäure und Salzsäure.

In analoger Weise lässt sich auch Bromkiesel $SiBr_3$ gewinnen.

Verbindungen des Silicium mit Fluor.

Siliciumfluorid, Fluorkieselgas, $SiFl_3$, entsteht, wenn Kieselsäure (oder Glas) mit dem gleichen Gewicht Flussspath und 6—8 Theilen concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird. §. 294.

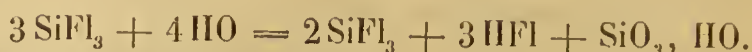
$$3\,CaFl + SiO_3 + 6\,SO_3, HO = 3\,(CaO, SO_3) + SiFl_3 + 3\,(SO_3, 2\,HO).$$

Farbloses, an feuchter Luft stark rauchendes, mit Wasser sich zersetzendes, condensirbares Gas von 3,574 spec. Gewicht, welches über Quecksilber aufgefangen werden kann.

Sowie es mit Wasser zusammenkommt, scheidet es alsbald gallertartige Kieselsäure ab und geht in

Kieselfluorwasserstoffsäure $2\,SiFl_3 + 3\,HFl$ über. Man gibt zu ihrer Darstellung in ein cylindrisches Gefäss etwa 2 Zoll Quecksilber und 6 Zoll hoch Wasser und leitet das aus obiger Mischung sich entwickelnde Gas mittelst einer Röhre zunächst in das Quecksilber. So- §. 295.

bald es aus diesem in das Wasser eintritt, bilden sich röhrenförmi Gebilde von Kieselsäurehydrat, von denen man schliesslich die Flüssi keit abfiltrirt.



$$3\,SiFl_3 + 4\,HO = 2\,SiFl_3 + 3\,HFl + SiO_3,\ HO.$$

Durch Abdampfen zersetzt sie sich.

Bildet mit den Basen Kieselfluormetalle und Wasser. Das Kies fluorkalium ist in Alkohol, und das Kieselfluorbaryum in Wasser u löslich, während Kieselfluorstrontium löslich ist.

Die Verbindung des Silicium mit Schwefel.

§. 296. Das Schwefelsilicium SiS_3 entsteht sowohl durch Verbrenn von Silicium in Schwefeldampf, als auch durch Behandlung eines glühe den Gemenges von Kieselsäure und Kohle mit Schwefelkohlensto Dämpfen. — Weisse Nadeln, oder pulverige Masse von geringer Flüc tigkeit, mit Wasser zersetzbar.

Verbindung des Silicium mit Wasserstoff.

§. 297. Eine sehr interessante Verbindung des Silicium mit Wasse stoff, deren Formel aber noch nicht mit Sicherheit ermittelt werd konnte, entsteht nach Wöhler und Buff, wenn ein starker elektrisch Strom durch siliciumhaltiges Aluminium als positiven Pol in Koc salzlösung geleitet wird. An dem Aluminium entwickelt sich in diese Falle eine Mischung von Wasserstoffgas und Siliciumwasserstoff. Wi dagegen das siliciumhaltige Aluminium als negativer Pol angewendet, bildet sich kein Siliciumwasserstoff. Ferner entsteht dasselbe in geri ger Menge bei der Auflösung siliciumhaltigen Aluminiums, oder Manga in Salzsäure, oder nach neuesten Versuchen von Wöhler bei der Ze setzung siliciumhaltigen Magnesiums durch Salzsäure.

Zur letzteren Darstellung werden 40 Grm. geschmolzenes Chlo magnesium, 35 Grm. scharf getrocknetes Fluorkieselnatrium und 10 Gr geschmolzenes Chlornatrium innig gemischt und in einem verschlies baren Glase mit 20 Grm. zerschnittenem Natrium gut durchgeschüttel Das Gemisch wird nun auf einmal in einen glühenden hessischen Tieg eingeschüttet, derselbe zugedeckt und etwas stärkeres Feuer gegebe Sobald keine Natriumflamme mehr herausbrennt, nimmt man den Tieg aus dem Feuer und zerschlägt ihn nach dem Erkalten. Der grauschwarz mit Metallblättchen und Kügelchen durchsetzte Inhalt, ähnlich wie b der Phosphorwasserstoffgas-Darstellung in einem ganz mit Wasser g füllten Apparate mit Salzsäure übergossen, entwickelt das an der Lu von selbst mit einem Knalle sich entzündende und dabei weisse Ring von Kieselsäure abscheidende Siliciumwasserstoffgas, gemengt mit freie Wasserstoff. Durch eine glühende Röhre geleitet beschlägt es dieselb

nit einem braunen Silicium-Spiegel. Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Palladiumchlorür (nicht aber Platinchlorid) werden durch das Gas unter Bildung von Kieselmetall gefällt.

Analytische Nachweisung und Bestimmung der Kieselsäure.

Die freie Kieselsäure ist durch die oben geschilderten Eigenschaften, insbesondere durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Säuren nach dem Glühen und durch ihre Löslichkeit in Wasser und Säuren nach dem Schmelzen mit kohlensauren Alkalien leicht zu erkennen. Man nimmt beim Schmelzen wenigstens die vierfache Menge von kohlensaurem Natron-Kali. §. 298.

Ist dieselbe entweder ursprünglich als Hydrat in einer Flüssigkeit, z. B. in Quell- oder Mineralwässern gelöst, oder durch Schmelzen mit Alkalien und Säure-Zusatz als Hydrat erhalten worden, oder hat man endlich kieselsaure Salze zu untersuchen, die durch Säuren zersetzbar sind, so dampft man die betreffenden Flüssigkeiten mit einem Ueberschuss von Salzsäure zur Trockne ab, erhitzt etwas stark, übergiesst nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure, dann mit vielem Wasser und filtrirt. Alle Kieselsäure, und wäre sie auch nur in Spuren vorhanden, bleibt hierbei ungelöst und kann auf dem Filter gesammelt werden.

Zur Nachweisung der Kieselsäure kann auch die Bildung der oben beschriebenen Kieselfluorwasserstoffsäure dienen. Natürlich muss der hierbei zu verwendende Flussspath kieselsäurefrei sein. Man lässt das Gas in ein innen mit Wasser befeuchtetes Glasröhrchen treten, welches sich mit amorphem Kieselsäurehydrat beschlägt, im Falle die genommene Probe Kieselsäure enthält.

Schmilzt man Kieselsäure mit nicht zu viel Soda am Platindraht vor dem Löthrohr, so erhält man eine klare Glasperle.

Schmilzt man Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz in kleinen Stückchen mit Phosphorsalz am Platindraht, so schwimmt der grösste Theil der Kieselsäure in der schmelzenden Perle als schwammige Masse (Kieselskelett), während etwaige Basen von dem Phosphorsalz gelöst werden.

Die natürlichen und die durch die Kunst dargestellten Verbindungen der Kieselsäure mit Basen, die sogenannten Silicate, sind entweder durch Kochen mit Säuren ohne Weiteres zersetzbar, oder sie werden es nach vorhergegangenem Glühen, oder endlich Säuren sind ohne bemerkbare Einwirkung auf dieselben.

In den beiden ersteren Fällen verfährt man so, wie es oben angegeben ist, indem man mit Salzsäure (oder bei Bleigehalt mit Salpetersäure) zur Trockne verdampft u. s. w.

In letzterem Falle muss man das Silicat durch Glühen mit Alkalien, oder wo diese selbst in der Verbindung vorhanden sind und bestimmt

werden sollen, durch Glühen mit dem 4—5fachen Gewichte an kaus schem oder kohlensaurem Baryt für die Einwirkung der Salzsäure v bereiten (aufschliessen), worauf dann die Nachweisung und I stimmung wie gewöhnlich geschieht. Endlich benutzt man im letzter Falle auch bisweilen die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure, indem man auf die mit Schwefelsäure übergossene feinpulverisirte Mischung des licates einwirken und die Kieselsäure als Kieselfluorgas sich verflüch gen lässt, zur Aufschliessung und Bestimmung der Basen. Letzt werden hierbei als schwefelsaure Salze erhalten.

Gewogen und quantitativ bestimmt wird die Kieselsäure stets solche, nach ihrer, wie eben angedeutet, erfolgten Ueberführung in d unlöslichen Zustand durch Abdampfen mit Salzsäure.

Stickstoff, Nitrogenium. N. = 14.

§. 299. Der Stickstoff wurde 1772 zuerst von Rutherford als ein I standtheil der atmosphärischen Luft nachgewiesen und erhielt den Nam Stickstoff wegen seiner Unfähigkeit, für sich allein den Athmungsproc zu unterhalten. Er wurde auch Azot und Nitrogen genannt. Letzter Namen erhielt er, als man ihn als Bestandtheil der Salpetersä nachwies.

Der Stickstoff ist dem Volumen und Gewichte nach der Hau bestandtheil der atmosphärischen Luft. In chemischer Verbindung n Sauerstoff bildet er die natürlich vorkommende, an Basen gebunde und sich stets noch neu erzeugende Salpetersäure. Mit Wasserstoff Verbindung kommt er als Ammoniak vor. Endlich bildet er im Vere mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sehr viele vegetabilische u die meisten thierischen Stoffe. Er geht, hauptsächlich in der Form v Eiweisskörpern, in den thierischen Organismus ein, bildet in ihm wichtigsten Bestandtheile der Säfte und Organe und verlässt ihn in d Form von Harnstoff, Harnsäure u. s. w. wieder, um ausserhalb dess ben, in Ammoniak und andere einfache Combinationen umgewande aufs Neue von der Pflanze als Nahrungsmittel aufgenommen zu we den. — Nach neueren Versuchen von Reiset und Ville soll sich bei d Fäulniss stickstoffhaltiger Substanzen neben anderen Gasen auch Stic stoff im freien Zustand entwickeln.

§. 300. Um Stickstoff darzustellen entzieht man der atmosphärisch Luft durch leicht oxydirbare Stoffe, die nicht flüchtige, oder doch w nigstens leicht condensirbare Verbrennungsproducte bilden, den Sauersto Solche Stoffe sind: langsam oder rasch verbrennender Phospho

Schwefelkalium, pyrogallussaures Kali, glühendes metallisches Kupfer, Kalium, Bleiamalgam u. s. w.

Oder man leitet in wässriges Ammoniak Chlorgas und sammelt das entweichende Gas über Wasser oder Quecksilber auf. Man muss jedoch Sorge tragen, dass das Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist, indem sich sonst der sehr heftig explodirende Chlorstickstoff bildet.

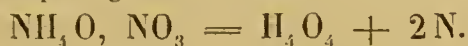


$$NH_3 + 3\,Cl = 3\,HCl + N.$$

(Ammoniak) Salzsäure.)

Die entstehende Salzsäure verbindet sich mit Ammoniak zu Salmiak (NH_4Cl).

Sehr rein und in grosser Menge erhält man endlich den Stickstoff durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammoniak.



$$NH_4O,\ NO_3 = H_4O_4 + 2\,N.$$

(Salpetrigs. Ammoniak) (Wasser.)

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein permanentes Gas, farb- §. 301.
los, ohne Geruch und Geschmack, von 0,9713 spec. Gewicht. Er ist nicht fähig, den Verbrennungs- und Athmungsprocess zu unterhalten, besitzt jedoch in letzterer Beziehung keine direct schädlichen Eigenschaften. Er ist auch nicht selbst brennbar. Wenn er aus seinen Verbindungen plötzlich frei wird, dehnt er sich sehr bedeutend aus und bewirkt daher insbesondere bei gleichzeitiger Temperatur-Erhöhung sehr starke Explosionen (Knallsilber, Schiesspulver u. s. w.). Die Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs sind:

a) für Wasser bei 0° = 0,02035, bei 20° = 0,01403

b) für Alkohol „ „ = 0,12634, „ „ = 0,12038.

Der Stickstoff verbindet sich direct nur schwer mit andern Elementen. Doch machen einige Stoffe, namentlich im glühenden Zustande, hiervon eine Ausnahme, z. B. Titan.

Dagegen oxydirt sich derselbe zu Salpetersäure, wenn durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff der elektrische Funke geleitet wird, oder wenn Wasserstoff zu Ammoniak mit ihm verbunden, oder auch nur in grösserer Menge mit demselben gemengt verbrennt, oder wenn Ozon mit Luft oder Stickstoff und Basen in Berührung sich befindet. Auch in manchen porösen Substanzen scheint bei Gegenwart von Alkalien die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff zu Salpetersäure vor sich zu gehen. (Cloëz beobachtete sie in Ziegelsteinen und in Bimsstein, nicht dagegen in Thierkohle.)

Die atmosphärische Luft ist ein aus etwa 79,094 Raumtheilen §. 302.
oder 76,9 Gew.-Theilen Stickstoff und 20,90 Raumtheilen oder 23,1 Gew.-Theilen Sauerstoff bestehendes Gasgemenge. Ausserdem enthält dieselbe in kleinen, wechselnden Quantitäten Kohlensäure, Wasserdampf und pflanzliche und thierische Zersetzungsgase, namentlich Ammoniak u. s. w. —

Die Kohlensäuremenge schwankt zwischen 0,0004 bis 0,0006 und s nach den Versuchen von A. Schlagintweit in den höheren Schichten d Atmosphäre, namentlich bei heiterem Himmel, selbst 0,0007 bis 0,000 betragen. Die übrigen Gase sind sehr wechselnd. Nach Chatin s die Luft auch Jod enthalten, doch ist dieser Angabe von verschieden Seiten widersprochen worden. Ein kleiner, wechselnder Antheil d atmosphärischen Sauerstoffs ist stets in der Form von Ozon in de selben. 1 Liter Luft wiegt nach den Bestimmungen von Regnault b 0° und 760^{mm} Druck 1,293187 Grm. Der Absorptionscoëfficient bei ist für Wasser = 0,02471 und bei + 20° = 0,01704. — Die Lu ändert gleich anderen Gasen ihr Volumen durch geänderte Temperatu und Druckverhältnisse, und in einer Höhe von 0,587 deutschen Meile besitzt sie nur noch die halbe Dichtigkeit, in einer Höhe von 3,53 deutschen Meilen nur noch $^1/_{64}$ der ursprünglichen Dichte, d. h. e Liter der Luft am Meeresufer dehnt sich zu 64 Liter in der Höhe v $3^1/_2$ deutschen Meilen aus. Die Luft ist etwa 770 Mal leichter, a Wasser, und ihr Druck auf einen Quadratzoll Oberfläche der Erde = 15 — 16 Pfund. Zur Messung des variablen Luftdruckes dient das B rometer, welches daher auch als Höhenmesser angewendet wird.

Die Tension der in der Luft enthaltenen Wasserdämpfe ist je na der Temperatur eine sehr verschiedene. Bei + 30° C. z. B. = $31{,}548^{mm}$ bei + 8° nur $8{,}017^{mm}$, bei 0° = $4{,}600^{mm}$. Die bei + 30° C. mit Wasse dampf gesättigte Luft wird daher bei + 8° oder 0° den entsprechend Theil von Wasser verlieren, und dieser wird sich bei erfolgender A kühlung der betreffenden Luftschichte entweder als Regen, oder a Thau, Reif, Schnee u. s. w. niederschlagen.

Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs.

Stickstoffoxydul	NO
Stickstoffoxyd	NO_2
Salpetrige Säure	NO_3
Untersalpetersäure	NO_4
Salpetersäure	NO_5.

Der Ausgangspunkt derselben ist in der Regel die Salpetersäu NO_5, welche durch Sauerstoffabgabe (Desoxydation) in die übrigen um gewandelt werden kann. Daher soll diese zuerst abgehandelt werden.

§. 303. 1) Salpetersäure, Acidum nitricum, $NO_5 = \begin{array}{r} 25{,}92\ N \\ 74{,}08\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, ist ein der am längsten bekannten Säuren und hat ihren Namen daher, das sie aus dem Salpeter zunächst gewonnen wird.

Wie schon oben erwähnt wurde, oxydirt sich der Stickstoff zu Salpetersäure beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Knallgas und Luft, oder von Sauerstoff und Stickstoff bei Anwesenheit von Wasserdampf, beim Verbrennen eines Gemenges von Wasserstoff und Stickstoff oder Ammoniak in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, und endlich bei der Einwirkung von ozonhaltiger Luft auf Ammoniak oder Stickstoff (Schönbein) bei Anwesenheit von Wasser oder fixen Basen. (Salpeterplantagen, Mauerfrass u. s. w.)

Erst in neuester Zeit ist es Deville gelungen, die Salpetersäure im wasserfreien Zustande darzustellen, indem er trocknes Chlorgas über wasserfreies salpetersaures Silberoxyd bei einer Temperatur von etwa 60° C. leitete und die wasserfreie Säure in einem gut gekühlten Condensationsapparat verdichtete.



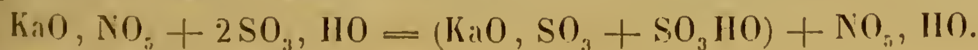
$$AgO, NO_5 + Cl = AgCl + NO_5 + O.$$

Er erhielt dieselbe als farblose, krystallinische, bei + 29,5° schmelzende, bei + 45—50° siedende, dabei in freien Sauerstoff und Untersalpetersäure (NO_4) übergehende, bei höherer Temperatur häufig mit Explosion sich zersetzende Substanz. Mit Wasser zusammenkommend erhitzt sie sich sehr stark und löst sich in demselben auf.

Gewöhnlich werden die Hydrate der Salpetersäure dargestellt, indem salpetersaures Kali oder Natron mit Schwefelsäure-Hydrat von verschiedener Concentration in Destillirapparaten einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird.

Zur Darstellung des ersten Hydrates, HO, NO_5, bringt man §. 304. 1 Aeq. salpetersaures Kali mit 2 Aeq. Schwefelsäure-Hydrat [= 101,2 Gew.-Theile Salpeter und 98 Gew.-Theile engl. Schwefelsäure, oder, da letztere in der Regel etwas mehr Wasser besitzt, als dem reinen Schwefelsäure-Hydrat entspricht, 12 Gew.-Theile Salpeter- und 13 Gew.-Theile Schwefelsäure] in eine gläserne Retorte, die in das Sandbad eines Ofens eingesetzt wird, legt eine Vorlage an, die gut abgekühlt werden kann, und destillirt nun so lange, bis der Inhalt der Retorte dickflüssig wird, und rothe Dämpfe sich zu entwickeln beginnen. — Man nimmt jetzt die Retorte aus dem Sande, entfernt die Vorlage nebst Inhalt und giesst vorsichtig und nach und nach kochendes Wasser in die Retorte, um sie vor dem sonst unvermeidlichen Zerspringen beim Erkalten zu bewahren. — Anstatt des salpeters. Kalis wird in der neueren Zeit häufig das salpeters. Natron verwendet.

Im Falle der Salpeter rein und die Schwefelsäure nicht zu wasserhaltig war, erhält man bei dieser Operation ein fast farbloses, chlor- und schwefelsäurefreies Product von 1,52 spec. Gewicht, während doppeltschwefelsaures Kali in der Retorte zurückbleibt.



$$KaO, NO_5 + 2SO_3, HO = (KaO, SO_3 + SO_3HO) + NO_5, HO.$$

[illegible]
Einen Gehalt an Chlor kann man aber vermeiden, wenn die zu
übergehenden Antheile des Destillates so lange gesondert aufgefang
und entfernt werden, als sich in ihnen durch Silberlösung noch Ch
zu erkennen gibt.

Das reine erste Hydrat muss ein spec. Gewicht von 1,52 hab
und an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit weisse Dämpfe
den. Der Dampf dieser Säure entwickelt sich schon bei gewöhnl
Temperatur und ist höchst scharf und zerstörend. Schon bei + 8
siedet diese Säure, zerlegt sich aber dabei leicht in Sauerstoff u
Untersalpetersäure. Daher kann diese Säure nicht unverändert dest
werden und besitzt auch meistens schon von der ersten Destillat
aus geringe Mengen von Untersalpetersäure beigemischt. Auch di
Einwirkung des Lichtes erleidet sie dieselbe Zersetzung. Der procentis
Wassergehalt des reinen Hydrates ist = 14,28. Setzt man dersel
noch 26% Wasser hinzu, so erhält man eine Säure von 1,42 sp
Gewicht und von constantem Siedepunkt bei 123°.

Setzt man dagegen weniger Wasser zu und destillirt, so geht
Anfangs unter allmähligem Steigen des Siedepunktes eine concentrir
Säure über, bis endlich bei 123° der Siedepunkt constant wird, u
dabei eine Säure mit 40% Wassergehalt und von 1,42 spec. Gew
überdestillirt. Aus diesen Erscheinungen hat man auf eine zweite c
mische Verbindung zwischen Salpetersäure und Wasser geschlossen, die m

§. 305. das zweite Hydrat, $4HO, NO_5$, nennt. Dieses ist viel beständ
ger, als das erste, und wird auch nicht durch das Licht zersetzt.

Dieses zweite Hydrat lässt sich vortheilhaft auch aus der im H
del vorkommenden rohen Salpetersäure (Scheidewasser, Acid. nitric
crudum) bereiten. Diese hat in der Regel ein spec. Gewicht von 1,
enthält aber Chlor, Schwefelsäure, Spuren von Untersalpetersäure u
nicht selten auch Salze aufgelöst. Indem man entweder das Chlor du
salpetersaures Silberoxyd vorher entfernt, oder wie oben die bei
Rectification erstübergehenden Antheile der Säure gesondert auffä
kann man sie von dieser Verunreinigung befreien. Indem man der
ben endlich noch einige Krystalle von chromsaurem Kali (behufs U
wandlung der Untersalpetersäure in Salpetersäure) und, wenn ma
noch etwas reinen Salpeter zusetzt und dieselbe nochmals der Des
tion aus Glasretorten unterwirft, erhält man ein ganz reines Dest
von 1,38 bis 1,42 spec. Gewicht, welches für die meisten Zwecke
ebenso anwendbar ist, als die concentrirte Säure.

§. 306. Endlich kommt noch im Handel ein Gemisch aus Salpetersäure

Untersalpetersäure unter dem Namen rothe rauchende Salpetersäure (Acidum nitricum fumans oder nitroso-nitricum) vor, welches gewöhnlich dadurch erhalten wird, dass der Salpeter mit nur halb so viel concentrirter Schwefelsäure destillirt wird, als zur Darstellung des ersten Hydrats oben angegeben wurde. Um jedoch eine möglichst vollständige Zersetzung des Salzes zu erzielen, wird in diesem Falle eine höhere Temperatur bei der Darstellung angewendet, in Folge welcher dann ein Theil der freigewordenen Salpetersäure in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt. Auch durch Einleiten von Stickoxydgas in concentrirte Salpetersäure kann das Acid. nitr. fumans erhalten werden.

Ihr spec. Gewicht ist in der Regel 1,52; beim Zusatz von Wasser entwickelt sie Stickoxydgas und nimmt eine blaue bis grüne Farbe an. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr bei gelinder Erwärmung entwickelt sie reichliche Dämpfe von Untersalpetersäure. Sie wirkt höchst ätzend und löst die meisten Metalle sehr energisch auf.

Die officinelle Salpetersäure der Pharmakopöen ist in der Regel ein mit weiteren Wassermengen verdünntes zweites Hydrat und heisst Acid. nitr. purum. §. 307.

Nach der preuss. und bairischen Pharmakopöe hat sie ein spec. Gew. von 1,3 und enthält 72,4 % Wasser.

Nach der österreich. Pharmakopöe hat die concentrirte 1,3, die verdünnte 1,14 spec. Gewicht, und entsteht die letztere aus der ersteren durch Verdünnung mit gleichviel destillirtem Wasser. Letztere hat dann 80 % Wasser.

Nach der sächsischen Pharmakopöe soll sie 1,19 bis 1,20 spec. Gewicht haben, was einem Wassergehalte von 72 % entspricht.

Die concentrirte Salpetersäure ist ein Bestandtheil des Unguentum oxygenatum.

Aus dem so eben Mitgetheilten ist ersichtlich, dass einem bestimmten specifischen Gewichte reiner, von fremdartigen Beimengungen freier Salpetersäure auch ein bestimmter Gehalt derselben an Wasser und freier Säure entspricht. Man hat diese Verhältnisse durch directe Versuche ermittelt, und es sind die Resultate in nachstehender Tabelle enthalten:

Spec. Gewicht an der Aräometer-Scala.	Procente an wasserfreier Salpetersäure.	Wasserprocente.	Spec. Gewicht an der Aräometer-Scala.	Procente an wasserfreier Salpetersäure.	Wasserprocente.
1,522	85,8	14,2	1,394	55,0	45,0
1,500	79,7	20,3	1,383	53,4	46,6
1,496	78,1	21,9	1,373	51,8	48,2
1,491	76,5	23,5	1,358	49,4	50,6
1,485	75,9	24,1	1,343	47,0	53,0
1,482	74,1	25,9	1,322	43,8	56,2
1,476	72,5	27,5	1,300	40,6	59,4
1,470	70,9	29,1	1,270	36,7	63,3
1,460	68,5	31,5	1,252	34,3	65,6
1,450	66,1	33,9	1,202	27,9	72,1
1,435	63,0	36,0	1,159	22,3	77,7
1,423	60,6	39,4	1,105	15,1	84,9
1,415	59,0	41,0	1,071	10,4	89,6
1,402	56,6	43,3	1,011	1,6	98,4

Diese Tabelle kann, wie oben angedeutet, nur dann als Maassstab für die Concentration einer Salpetersäure dienen, wenn dieselbe rein und namentlich frei von gelösten festen Stoffen, z. B. Salzen, ist.

Die käufliche Salpetersäure kann aber ausser Chlor und Schwefelsäure enthalten:

a) Jod. Man prüft auf diesen Stoff nach den oben bei Jod angegebenen Methoden.

b) Untersalpetersäure. Sie ist dann mehr oder weniger gelb gefärbt und gibt mit Schwefelwasserstoff-Wasser eine weisse Trübung.

c) Eisenoxyd. Sie gibt beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Ferrocyankalium sogleich eine blaue Färbung.

d) Arseniksäure. Man prüft auf dieselbe, wie beim Arsenik angegeben ist.

e) Salpetersaure Salze des Kalis oder Natrons, bisweilen auch des Zinkoxyds. Beim Verdampfen der Säure bleibt in diesen Fällen ein fester Rückstand, der dann die Alkoholflamme entweder violett oder gelb färbt und, wenn Zink zugegen ist, nach der Auflösung in Wasser durch Schwefelammonium rein weiss gefällt wird.

Mit den Basen bildet die Salpetersäure neutrale, saure und basische Salze. In ersteren enthält die Säure fünf Mal so viel Sauerstoff, als die Basis.

§. 308. 2) Untersalpetersäure, Acid. hyponitricum, $NO_4 = \begin{array}{r} 30{,}44\ N \\ 69{,}56\ O \\ \hline 100{,}00, \end{array}$

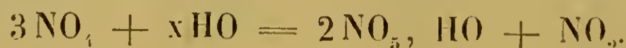
entsteht entweder aus dem Stickoxydgas durch Zutritt von Sauerstoff, oder aus der Salpetersäure durch Abgabe von Sauerstoff.

Darstellung. Am besten erhält man sie, wenn trocknes salpetersaures Bleioxyd in einer Retorte schwach geglüht, und der sich entwickelnde rothbraune Dampf durch ein in einer Kältemischung stehendes zweischenkliges Glasrohr geleitet wird.



$$PbO,\ NO_5 = PbO + NO_4 + O.$$

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet die Untersalpetersäure eine rothgelbe Flüssigkeit von 1,45 spec. Gewicht, die bei — 20° zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrt. Sie siedet schon bei + 28° und bildet einen dunkelrothbraunen Dampf, der sehr ätzend wirkt, ein spec. Gewicht von 1,62 besitzt und durch Temperatur-Erhöhung sich dunkler färbt, in der Glühhitze aber in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt. Durch Zutritt von Wasser zerlegt sich sowohl die flüssige Säure, als der Dampf in Salpetersäure und Stickoxydgas oder salpetrige Säure.



$$3\,NO_4 + x\,HO = 2\,NO_5,\ HO + NO_2.$$

Sie bildet in Folge dessen kein Hydrat und verbindet sich auch nicht mit Basen zu Salzen. Wohl aber tritt sie, den Wasserstoff substituirend, in viele organische Verbindungen ein und bildet dann sogenannte Nitro-Körper.

3) Salpetrige Säure, Acidum nitrosum, $NO_3 = \frac{\begin{array}{r} 36,84\ N \\ 63,16\ O \end{array}}{100,00.}$ Sie §. 309.

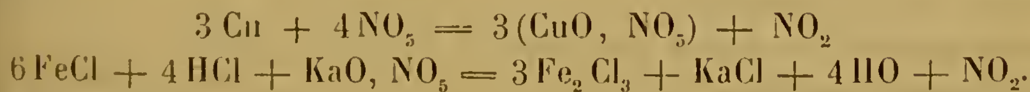
entsteht beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoff; ferner bei der Einwirkung von warmer mässig concentrirter Salpetersäure auf Amylon; bei der Einwirkung von Stickoxydgas auf in Wasser zertheiltes Mangan- oder Bleihyperoxyd oder Silberoxyd; bei der Einwirkung von Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur, oder von schwach erhitztem Platindraht auf Ammoniak und Sauerstoff; beim Glühen salpetersaurer Alkalien. Bei — 20° bildet dieselbe eine tief indigblaue Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein rothgelbes Gas. Zersetzt sich mit Wasser in Salpetersäure und Stickoxydgas.

Sie bildet mit den Basen Salze, die fast alle leicht in Wasser, zum Theil sogar in gewöhnlichem Weingeist löslich sind. Nur das Silbersalz und basische Bleisalz sind schwerlöslich.

4) Stickstoffoxydgas, $NO_2 = \frac{\begin{array}{r} 46,67\ N \\ 53,33\ O \end{array}}{100,00}$, entsteht aus der Sal- §. 310.

petersäure unter Einwirkung mancher Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, die sich auf Kosten eines Theiles derselben oxydiren und als Oxyde dann mit einem andern Antheil unzersetzter Säure zu salpetersauren Salzen verbinden, oder durch Einwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure auf Salpeter, in nicht zu verdünnter Lösung.

Darstellung. Im ersteren Falle übergiesst man Kupferdraht oder Kupferspähne mit Wasser und mässig concentrirter Salpetersäure; im letzteren Falle löst man Eisenfeile in wässriger Salzsäure, setzt nach erfolgter Sättigung das gleiche Volumen ebensolcher Salzsäure und endlich gestossenen Salpeter zu und erwärmt. Das in einem Glaskolben mit Gasleitungsröhre sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen.



$$3\,Cu + 4\,NO_5 = 3\,(CuO,\ NO_5) + NO_2$$
$$6\,FeCl + 4\,HCl + KaO,\ NO_5 = 3\,Fe_2Cl_3 + KaCl + 4\,HO + NO_2.$$

Eigenschaften. Farbloses, permanentes Gas von 1,039 spec. Gewicht; mit Luft oder Sauerstoff in Berührung bildet es rothe Dämpfe von salpetriger und Untersalpetersäure; unterhält den Verbrennungsprocess stark brennender Kohle oder des Phosphors sehr gut, nicht aber den des Schwefels. Wirkt eingeathmet, wahrscheinlich durch seine

Umwandlung in salpetrige Säure, erstickend. Besitzt im reinen Zustan keine saure Reaction. Wird von luftfreiem Wasser nur in gering Menge absorbirt; reichlich dagegen von einer Auflösung von Eisenvitri die dadurch braun gefärbt wird. Auch von Salpetersäure wird es reic lich aufgenommen unter Bildung von Untersalpetersäure und Blau Grün-, Gelb- oder Braunfärbung der Flüssigkeit, je nach deren Co centration. Ganz verdünnte Salpetersäure färbt sich dabei gar nic indem sie nicht von dem Gas zersetzt wird. Auch durch manche M talloxyde, z. B. Silberoxyd, Goldoxyd, sowie durch Wasserstoffhyperox wird das Gas zu salpetriger oder Salpetersäure oxydirt.

Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet das Stickoxydgas unter U wandlung eines Theiles der Schwefelsäure zu schwefliger Säure u Uebergang in salpetrige Säure eine krystallisirte, durch Wasser ze setzbare Verbindung von der Formel $2SO_3, NO_3$. Diese Verbindung i häufig in der rohen Schwefelsäure des Handels enthalten.

Durch Berührung des Stickstoffoxyds mit feuchten Eisenfeilspähn oder mit Schwefelkalium u. s. w. geht dasselbe unter Abgabe von Saue stoff in

§. 311. 5) Stickstoffoxydulgas, auch Lustgas oder Lachgas genann

$$NO = \begin{array}{r} 63,67\ N \\ 36,33\ O \\ \hline 100,00 \end{array},$$ über.

Dasselbe entwickelt sich auch, gemengt mit Stickstoffoxydgas, wen Zink in sehr verdünnter kalter Salpetersäure gelöst, oder wenn salpete saures Ammoniak geschmolzen wird.

Letztere Zersetzung liefert bei nicht zu stürmischer Erhitzung da Gas am reinsten und reichlichsten. Man schmilzt dieses Salz in ein kleinen Retorte oder in einem Kolben mit angefügter Gasentwickelung röhre und sammelt das entweichende Gas über Wasser oder Quecksilbe



$$NH_4O, NO_5 = 4HO + 2NO.$$

Eigenschaften. Farbloses, neutrales, bei 0° und 30 Atmosphä ren Druck, bei — 100° fest werdendes Gas von 1,527 spec. Gewich welches mit Luft oder Sauerstoff in Berührung sich nicht veränder und den Verbrennungsprocess fast ebenso energisch, als reiner Sauer stoff unterhält. (Schwach brennender Schwefel erlöscht darin.) Da Gas kann eingeathmet werden, doch soll es einen eigenthümliche rauschähnlichen Zustand hervorbringen, der bisweilen in Tobsucht über geht. — Der Absorptionscoëfficient bei 0° ist für Wasser 1,3052, fü Alkohol 4,1780; bei 20° für Wasser 0,6700, für Alkohol 3,0253.

Eine wässrige Auflösung des Gases ist unter dem Namen Aqua Nitrogeni oxydulati als Arzneimittel empfohlen worden.

Das durch starke Compression und Kälte flüssig gemachte Stickoxydul bringt gleich der flüssigen Kohlensäure beim Verdampfen eine solche Kälte hervor, dass ein Theil desselben schnee- oder eisartig fest werden kann.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

1) Amid, NH_2, eine nicht im isolirten Zustande, sondern nur in einigen anorganischen und vielen organischen Combinationen angenommene hypothetische Verbindung, die sich in der Regel aus der nächstfolgenden durch Entwasserstoffung bildet. §. 312.

2) Ammoniak, NH_3, und

3) Ammonium, NH_4, letzteres ebenfalls nicht im isolirten Zustande bekannt. Beide werden als den Uebergang zu den metallartigen Körpern bildend am Anfange der Metallreihe abgehandelt werden.

Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Sauerstoff.

Unter dem Namen Königswasser, Aqua regia, Acidum nitromuriaticum, kennt man schon lange ein aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure bestehendes, durch seine energische Wirkung auf Metalle ausgezeichnetes Gemisch. Selbst Gold und Platin, die fast allen übrigen Säuren, selbst der concentrirtesten Salpetersäure widerstehen, werden durch diese Mischung leicht gelöst und beim Abdampfen als Chloride erhalten. Man wusste wohl schon längst, dass in diesem Gemische das Chlor der wirksame Bestandtheil ist; allein erst in der neueren Zeit gelang es, die dabei entstehenden und schnell sich ändernden Combinationen genauer kennen zu lernen. §. 313.

Wird obige Mischung für sich erwärmt, und das sich entwickelnde gelbe Gas, durch Chlorcalcium getrocknet, in Röhren geleitet, die in einer Kältemischung stehen, so scheidet sich neben gasförmig bleibendem Chlor eine bei — 7° kochende, dunkelcitrongelbe Flüssigkeit aus, welche von dem Entdecker derselben, Gay-Lussac, den Namen Chloruntersalpetersäure erhielt und aus NO_2Cl_2 besteht. — Neben dieser Verbindung verdichtet sich auch noch, und gemischt mit ihr, namentlich wenn die Erwärmung noch länger fortgesetzt wird, eine andere, auch durch Mischung von Stickoxydgas und Chlor bei — 20° entstehende, condensirbare Verbindung, von dunkelrothbrauner Farbe, für welche Gay-Lussac die Zusammensetzung NO_2Cl ermittelte, und die er daher Chlorsalpetrige Säure nennt. Beide Säuren zersetzen sich mit Wasser in Salzsäure, Salpetersäure und Stickoxydgas.

Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor, Brom oder Jod und Wasserstoff

§. 314. Unter der Bezeichnung Chlorstickstoff und Jodstickstoff kennt man schon längere Zeit Körper, von denen der erstere von öliger Consistenz, der letztere aber fest und grauschwarz ist, die sich durch ihre ausserordentlich leichte und äusserst heftige Explosions-Fähigkeit auszeichnen.

Der Chlorstickstoff, dessen schon oben bei der Darstellung des Stickstoffs gedacht wurde, wird erhalten, wenn Chlorgas im Ueberschusse in wässriges Ammoniak oder in Salmiaklösung geleitet, oder wenn Salmiaklösung elektrolytisch zersetzt wird. Er scheidet sich dabei als schweres, gelbes Oel von 1,65 spec. Gewicht und von scharfem Geruch ab. Bei + 70° ist er flüchtig. Er explodirt bei + 96° oder bei Berührung mit Phosphor, Fett, Terpentinöl, Caoutchuk, während Kohle, Schwefel, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ohne Wirkung darauf sind. Freies Ammoniak entwickelt daraus Stickstoff, freie Salzsäure Chlor, und in beiden Fällen bildet sich zugleich Salmiak.

Der sogenannte Jodstickstoff entsteht, wenn Jod mit wässriger oder alkoholischer Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht, oder eine Lösung von Jod in Salpetersalzsäure mit Ammoniak gefällt wird.

Er ist ein grauschwarzer, nach dem Trocknen bei der leisesten Berührung, ja sogar von selbst sehr heftig explodirender und dabei freien Stickstoff, Jod und Wasserstoff liefernder Körper.

Man hatte früher für die Zusammensetzung dieser beiden Körper die Formeln NJ_3 und NCl_3 angenommen. Neuere Untersuchungen von Bunsen und Gladstone haben aber nachgewiesen, dass auch Wasserstoff in denselben enthalten ist, und dass ihre Formeln $NCl_3 + NHCl_3$ (Gladstone) und $NJ_3 + NH_3$ (Bunsen) seien, und dass von letzterem noch eine aus $4NJ_3 + NH_3$ bestehende Varietät (durch Fällen der Salpetersalzsäure-Lösung des Jods mit Ammoniak) erhalten werden könne.

Verbindungen des Stickstoffs mit Schwefel u. s. w.

§. 315. Eine krystallisirbare Verbindung aus Schwefel und Stickstoff nach der Formel NS_2, Schwefelstickstoff genannt, erhält man nach Fordos und Gélis am besten, wenn Ammoniakgas in eine Lösung von Chlorschwefel (SCl) in dem 8—10fachen Volumen Schwefelkohlenstoff geleitet wird. Es scheidet sich dabei Chlorammonium aus, und wenn dann durch längeres Einleiten von Ammoniak das aus der anfänglich entstehenden cochenillrothen Verbindung sich bildende braune Pulver wieder verschwunden ist, unterbricht man die Einwirkung und filtrirt von

dem ausgeschiedenen Chlorammonium ab. Aus dem Filtrate krystallisirt zuerst Schwefelstickstoff und später Schwefel. Ersterer krystallisirt in geraden rhombischen Prismen von goldgelber Farbe, von schwachem Geruch; er reizt die Schleimhaut stark, explodirt beim Reiben oder Erhitzen auf 157°. Mit einem glühenden Körper berührt brennt er ohne Detonation. Von Wasser wird er kaum benetzt, doch zersetzt er sich allmählig damit in Ammoniak, unterschweflige Säure und Trithionsäure. Schneller noch zersetzt er sich mit Kali.

Er scheint sich sowohl mit Schwefelchlorid (SCl), als Schwefelchlorür (S_2Cl) in verschiedenen Verhältnissen verbinden zu können.

Eine Verbindung des Stickstoffs mit Phosphor, N_2P, erhält §. 316.
man nach H. Rose, wenn trocknes Ammoniakgas in flüssiges Phosphorchlorid (PCl_3) geleitet, und der sich ausscheidende weisse, krystallisirte, aus 1 Aequiv. PCl_3 und 4 Aequiv. NH_3 bestehende Stoff in einer Retorte so lange erhitzt wird, als noch Salmiakdämpfe entweichen. Der Phosphorstickstoff bleibt dabei als weisses, festes, unschmelzbares, in Wasser, Alkohol, Aether und den meisten Säuren unlösliches, bei Rothglühhitze nicht zersetzbares, durch Chlor sich nicht veränderndes, dagegen beim Glühen mit Kali oder Barythydrat unter Ammoniak-Bildung, beim Glühen mit salpetersauren Salzen unter Explosion sich zersetzendes Pulver zurück.

Wird die oben erwähnte krystallinische, weisse Substanz, die sich bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Phosphorchlorid bildet, mit Wasser zusammengebracht, so entsteht phosphorige Säure und Chlorammonium.

Leitet man dagegen das trockne Ammoniakgas in Phosphorsuperchlorid (PCl_5), so scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches Chlorammonium, Chlorphosphorstickstoff und einen Körper enthält, der durch Waschen mit heissem Wasser einen Stoff liefert, den Liebig und Wöhler als aus $PN_2H_2O_2$, Gerhard aber als aus $PN_2H_3O_2$ zusammengesetzt annahm und Phosphamid nannte. Der Chlorphosphorstickstoff $N_2P_3Cl_5$ kann nach Gladstone mit Aether aus obigem Gemenge extrahirt und aus demselben krystallisirt erhalten werden. Er schmilzt bei 110° und kocht bei 240°.

Die Verbindung des Stickstoffs mit Kohlenstoff, C_2N, heisst Cyan, verhält sich wie ein Element und wird nebst ihren Verbindungen in der organischen Chemie abgehandelt werden.

Die Verbindung des Stickstoffs mit Bor, Borstickstoff ge- §. 317.
nannt, NB, bildet sich ziemlich häufig und leicht, wenn Bor im Status nascens mit Stickstoff, Ammoniak oder Stickstoffoxyd zusammenkommt. So bildet sich dieses Stickstoffbor nach den Beobachtungen von Wöhler

bei der Darstellung von Bor (vergl. oben §. 280) aus jenem Anth desselben, der von Aluminium nicht aufgenommen wird, mit dem Stic stoff der Ofenluft. Borstickstoff bildet sich ferner aus dem amo phen Bor, wenn dasselbe im glühenden Zustande mit trocknem An moniakgas oder Stickstoffoxydgas behandelt wird; im letzteren Fal gemengt mit Borsäure und amorphem Bor; wenn über ein weissglühe des Gemenge von Borsäure und Kohle getrocknetes Stickstoffgas geleit wird; wenn Borsäure mit Cyankalium, oder wasserfreier Borax mit Ferr cyaneisen geglüht wird; wenn entwässerter Borax mit dem doppelt Gewicht von trocknem Salmiak in einem bedeckten Tiegel geglüht un dann mit Wasser und etwas Salzsäure ausgekocht wird. Am leichtest erhält man Borstickstoff nach H. Rose durch Versetzen einer L sung von Borsäure mit Salmiak, Abdampfen zur Trockne, Glühen i bedeckten Tiegel und Auswaschen mit Wasser. — Doch scheint in d meisten Fällen dem Product etwas Borsäure beigemischt zu sein.

Das Stickstoffbor leuchtet in der Kante einer Flamme mit glä zendem, grünlichweissem Lichte und verbrennt in der mit Sauersto gespeisten Alkoholflamme mit grünlichweisser, schwacher Flamme z Borsäure. Es ist unschmelzbar und löst sich weder in Wasser, no in Säuren oder Alkalien. Auch Chlor greift es nicht an. Dagegen wi es durch Wasserdämpfe bei mässiger Glühhitze zu Ammoniak und Bo säure, desgleichen beim Schmelzen mit Kalihydrat. Beim Schmelze mit wasserfreiem kohlensaurem Kali bildet es borsaures und cyansaur Kali, und bei viel überschüssigem Stickstoffbor zugleich Cyankalium.

§. 318. Demselben sehr ähnlich verhält sich das in der neuesten Zeit vo Wöhler und Deville durch Einwirkung von Ammoniakgas auf den sal sauren Chlorkiesel ($Si_2Cl_3 + 2HCl$) erhaltene Stickstoffsiliciun Es ist ein weisser, amorpher, unschmelzbarer, gegen Säuren, Alkali und kohlensaures Kali wie Stickstoffbor sich verhaltender Körper. (D ville und Wöhler.)

Bei analytischen Arbeiten kann man es zu thun haben:

§. 319. 1) Mit gasförmigem Stickstoff.

Da der Stickstoff, wie aus seinen oben geschilderten Eigenschaft hervorgeht, ein ziemlich indifferent sich verhaltendes Gas ist, so wir derselbe stets, nachdem die übrigen ihm etwa beigemengten Bestan theile entfernt und bestimmt sind, dem Volumen nach gemessen un bestimmt. — Um nun zu sehen, ob ein solcher Rückstand, oder auc ein genuines Gas reiner Stickstoff sei, oder ob es ausser demse ben noch Sauerstoff, oder ein brennbares Gas, oder beide enthalt verfährt man nach Bunsen in folgender Weise: Man lässt zuerst durc ein gemessenes Volumen desselben einen elektrischen Funken schlagen Findet dabei keine Entzündung statt, so sind jedenfalls grösser

Mengen eines brennbaren Gases neben Sauerstoff nicht in dem Gemenge enthalten. — Um zu sehen, ob überhaupt kein Sauerstoff neben einem brennbaren Bestandtheile vorhanden sei, lässt man auf 100 Vol. des Gases etwa 40 Vol. reines elektrisches Knallgas zu und bewirkt die Verbrennung. Verändert sich dadurch das Volumen von 100 nicht, so war jedenfalls kein Sauerstoff neben brennbaren Bestandtheilen anwesend. Um zu sehen, ob Sauerstoff ohne ein brennbares Gas vorhanden ist, fügt man Wasserstoff und soviel Knallgas hinzu, dass das anfängliche Volumen nebst dem zugesetzten Wasserstoff sich zu dem Knallgas wieder wie etwa 100 : 40 verhält. Wird nach erfolgter Elektrisirung das ursprüngliche Gas mit zugesetztem Wasserstoff unverändert wieder erhalten, so ist überhaupt kein Sauerstoff zugegen. Endlich ist noch zu ermitteln, ob keine Spuren brennbarer Gase zugegen sind. Dies geschieht durch Verbrennung des Gases mit gemessenem Wasserstoffgas und überschüssiger atmosphärischer Luft, die man in einem solchen Verhältniss hinzufügt, dass das aus dem zugesetzten Wasserstoff und dem Sauerstoff der Luft hervorgehende Knallgas gegen die übrigen nicht verbrennlichen Gase sich dem Volumen nach wie 26 — 64 zu 100 verhält. Entsprechen 2 Drittel des bei der Explosion dieses Gemenges verschwundenen Gases genau dem zugesetzten Wasserstoff, so kann man das untersuchte Gas als reinen Stickstoff betrachten. Nimmt man bei diesen Versuchen mehr Knallgas, als 26 — 64 auf 100 Vol. Luft, so verbrennt ein Theil des Stickstoffs und Sauerstoffs der Luft zu Salpetersäure, und dieser Fehler kann bei verhältnissmässig grossen Mengen von Knallgas, z. B. bei 226 Vol. Knallgas auf 100 Vol. Luft, bis zu 11,5 % des Luftvolums ausmachen. — Andererseits aber verbrennen auch zu geringe Quantitäten Knallgas, z. B. 13 Vol. desselben mit 100 Vol. Luft gemengt, gar nicht mehr, weshalb beim Aufsuchen und Bestimmen von brennbaren Gasen gemessenes Knallgas hinzukommen muss.

2) Mit gebundenem Stickstoff. §. 320.

Um überhaupt zu ermitteln, ob in flüssigen oder festen organischen Stoffen Stickstoff vorhanden sei, werden dieselben mit überschüssigem Natronkalk gemischt und geglüht. Entweicht hiebei ein Gas, welches feuchtes Curcuma-Papier braun färbt, mit Salzsäure weisse Nebel bildet, oder einen auf einem Streifen Papier befindlichen Tropfen suspendirtes Quecksilberchlorür (Calomel) schwarz färbt, so ist das Gas Ammoniak, oder eine ihm verwandte stickstoffhaltige Verbindung, und damit der Stickstoffgehalt erwiesen. — Oder man bringt nach Lassaigne auf den Boden eines Glasröhrchens ein kleines Stückchen Kalium und darauf die zu untersuchende Substanz und erhitzt nun über einer Lampe schliesslich bis zum Dunkelrothglühen der Glasröhre. Uebergiesst

man nun den geglühten und erkalteten Rückstand mit wenig Wasse filtrirt, setzt einige Tropfen Eisenvitriollösung und etwas Salzsäure zu un erhält eine blaugefärbte Flüssigkeit, so war die Substanz stickstoffhaltig (Berlinerblau-Bildung.)

Ist der Stickstoff in einer Sauerstoffverbindung, z. B. als Unter salpetersäure, Salpetersäure u. s. w., zugegen, so können die beide vorgenannten Bestimmungsweisen nicht zur Anwendung kommen, son dern man muss in diesen Fällen bei organischen Stoffen mit Kupferoxy glühen und das entweichende Gas auf Stickstoff oder Stickstoffoxyd prüfen

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs in organi schen Combinationen wird in der organischen Chemie abgehande werden.

3) Man hat auf die Sauerstoffverbindungen des Stick stoffs zu prüfen:

§. 321. a) Salpetersäure und deren Salze:

Fast alle salpetersauren Salze, mit Ausnahme einiger basische Salze des Quecksilbers und Wismuths, sind in Wasser leicht löslich. - Sie werden sämmtlich durch Glühen zersetzt, und zwar die Alkali-Salz anfänglich in Sauerstoff und zurückbleibende salpetrigsaure Salze, späte in Gemenge von salpetrigsauren Salzen und freien Alkalien unter Ent wickelung von Stickstoff und Sauerstoff; die übrigen geben Sauersto und Untersalpetersäure oder salpetrige Säure.

Auf glühende Kohlen gebracht, oder mit etwas Kohle auf dem Platinblech, oder besser im Porzellanschälchen geglüht bewirken di salpetersauren Salze eine rasche Verbrennung der Kohle.

Werden trockne salpetersaure Salze mit trocknem Cyankaliu als Pulver gemischt und rasch erhitzt, so erfolgt eine Verpuffung de Masse.

Bringt man zu aufgelösten salpetersauren Salzen Schwefel säure und darauf einige Tropfen schwefelsaurer Indigolösung so dass die Flüssigkeit gerade schwach blau gefärbt erscheint, un erwärmt, so verschwindet die blaue Farbe.

Wird eine Auflösung eines salpetersauren Salzes, oder auch frei Salpetersäure mit dem 3—4fachen Volumen concentrirter Schwefelsäur gemischt, und auf diese in einem Glasröhrchen befindliche Mischung eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol gegossen, in der Art, dass die beiden Flüssigkeitsschichten sich so wenig als möglich mischen, so tritt da, wo sie einander berühren, eine violette, amethyst rothe oder auch schwarzbraune Färbung ein. Ebenso umgibt sich ein in obiges Gemisch geworfener Krystall von Eisenvitriol mit einem braunen Hofe. ($8 FeO, SO_3 + x SO_3 + KaO, NO_5 = 3 (Fe_2O_3, 3 SO_3) +$ $KaO, SO_3 + NO_2 + 2 FeO, SO_3$.) Die Lösung von FeO, SO_3 wird, wie

ien gezeigt wurde, von NO_2 braun gefärbt. Anwesenheit von Chlor-rbindungen stört diese Reaction.

Werden salpetersaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure und etallischem Kupfer erwärmt, so entwickelt sich Stickoxydgas, is mit der Luft des Reagirgläschens rothe Dämpfe von salpetriger Säure ldet. Diese werden am besten erkannt, wenn man der Länge nach n oben in das Gläschen sieht, oder wenn man etwas Jodkaliumkleister einem Glasstab in das Röhrchen hält. Dieser wird dadurch blau färbt.

Mit Kalihydrat oder Natronhydrat und Zucker geschmolzen ent-ckeln alle salpetersauren Salze Ammoniak. Mit einem Ueberschuss n Eisenchlorür und Salzsäure in concentrirtem Zustande erhitzt ent-ckeln sie Stickoxydgas.

Natürlich lassen sich von den vorstehend beschriebenen Reactionen e jene, bei denen Schwefelsäure zugesetzt wird, auch zur Entdeckung eier Salpetersäure benutzen, da bei Schwefelsäure-Zusatz stets die lpetersäure frei wird und als solche wirkt. Hat man sehr verdünnte isungen salpetersaurer Salze oder freier Salpetersäure, z. B. wässrige iszüge von Ackererden, Brunnenwasser u. dergl. zu untersuchen, so uss man dieselben erst durch Eindampfen (bei freier Säure natürlich ch vorgängiger Neutralisation durch Alkali) concentriren, bevor man Reactionen vornimmt.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure ist, da die-lbe keine absolut unlöslichen Verbindungen bildet, in der Regel ziemlich hwierig, und diese Schwierigkeiten wachsen, wenn dieselbe in Ge-llschaft von anderen Säuren sich befindet.

Ist die Salpetersäure in einer Flüssigkeit allein ohne andere Stoffe rhanden, oder lässt sich dieselbe aus einem Gemisch von verschiede-n Salzen durch Destillation mit überschüssiger Schwefelsäure (nach rgängiger Entfernung des Chlors mittelst schwefelsauren Silberoxydes) in und ohne Verlust und Zersetzung abscheiden, so kann die so er-ltene, oder ursprünglich vorhanden gewesene wässrige Lösung der-lben mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt, oder bei sehr verdünn-n Lösungen mit Aetzbaryt vorsichtig neutralisirt, abgedampft, aber-als in destillirtem Wasser gelöst und, falls kein Aetzbaryt mehr in berschuss vorhanden ist, durch Eindampfen und Trocknen bestimmt rden. Man kann die erhaltene Auflösung des salpetersauren Baryts ch durch Schwefelsäure fällen und aus der Menge des Niederschlags irch Rechnung die des salpetersauren Baryts und resp. der Salpeter-ure finden.

Um in reinen salpetersauren Salzen die Salpetersäure zu bestimmen, es in der Regel am zweckmässigsten, die gewogenen Salze mit

Schwefelsäure im Ueberschuss zu versetzen, zu glühen, während d Glühens zur vollständigeren Entfernung der Schwefelsäure etwas kohle saures Ammoniak zuzufügen und nochmals zu glühen, dann zu wiege Aus der Menge der schwefelsauren Salze findet man die Menge der sa petersauren durch Rechnung. Im Falle kein Chlor, oder andere flüc tige Stoffe zugegen sind, oder diese vorher entfernt werden könne kann diese Methode bisweilen selbst in Salzgemischen zur Anwendu kommen, um den Gehalt an Salpetersäure in denselben zu bestimme

Nach Schaffgotsch*) kann auch Boraxglas im feingepulverten Z stande mit salpetersauren Salzen gemengt und geschmolzen, und a der Gewichtsdifferenz die Salpetersäure berechnet werden.

Eine sehr einfache und zweckmässige Methode gründet sich fern auf die Eigenschaft der Salpetersäure, bei Anwesenheit von Salzsäu constante Mengen von arseniger Säure in Arsensäure umzuwandel Letztere lässt sich, wie schon früher (S. 222) angegeben wurde, se genau quantitativ als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmen, u daraus die Menge der vorhanden gewesenen Salpetersäure durch Rec nung finden. Man wendet dabei einen Ueberschuss von arseniger Säu an, löst in concentrirter Salzsäure, setzt das salpetersaure Salz zu u verdampft zur Trockne. Die wiederaufgelöste Masse wird sodann n Salmiak, Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt u. s. w.

Weiter sind noch Methoden zur Bestimmung von Pelouze**), Sch sing***) und Ville†) angegeben worden, die auf die Zersetzung d Salpetersäure durch Eisenchlorür in Eisenchlorid und Stickoxydgas g gründet sind und theils durch Titrirung des entstandenen Eisenchlori theils durch Auffangen und Umwandlung des Stickoxydgases in Salp tersäure, theils durch Umwandlung desselben in Ammoniak die quan tative Bestimmung der Salpetersäure erzielen. Alle drei Methoden si ziemlich complicirt und setzen nicht nur sehr genaue und complici Apparate, sondern auch grosse Uebung des Analytikers voraus.

Eine von Walther Crum††) angegebene Methode wandelt die S petersäure, welche mittelst Schwefelsäure frei gemacht wird, durch Anwesenheit von Quecksilber in Stickoxydgas um, welches letztere einer Messröhre, die mit Quecksilber gesperrt ist, entwickelt, na vollendeter Entwickelung durch Eisenvitriol-Lösung absorbirt und dem Volumen nach bestimmt wird.

---

*) Poggendorffs Annal. Bd. 57.

**) Annal. d. Ch. u. Ph. 64. 399.

***) Erdm. J. 62. 142.

†) Annal. d. Ch. u. Ph. 97. 123.

††) Erdm. Journ. 41. 201.

Endlich haben Marignac*) und Bromeis**) die Salpetersäure durch Umwandlung in Stickstoffgas und Messung derselben nach dem Volumen bestimmt.

b) Die Nachweisung der Untersalpetersäure ist selten nöthig, da ihre physikalischen Eigenschaften sie meist leicht erkennen lassen. Geringe Mengen derselben als Gas oder in der Salpetersäure erkennt man durch ihre Eigenschaft, Jodkalium und Stärkekleister zu bläuen (vergl. oben bei Salpetersäure), Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu zersetzen und Uebermangansäure durch Desoxydation zu entfärben.

c) Salpetrigsaure Salze sind fast alle löslich, geben trocken oder in concentrirter Lösung mit Schwefelsäure schon in der Kälte rothe Dämpfe, mit Eisenvitriol und Schwefelsäure eine schwarzbraune Färbung, die nach einiger Zeit verschwindet, reduciren Goldchlorid braun, Quecksilberoxydulsalze grau; mit Schwefelsäure und Uebermangansäure versetzt bewirken sie Entfärbung der letzteren, geben mit Kobaltoxydul-Salzen einen gelben Niederschlag, beim Kochen mit Salmiak Stickstoffgas, beim Kochen mit Harnstoff und verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure und Stickstoff.

d) Stickoxydgas ist durch sein oben geschildertes Verhalten zu Luft oder Sauerstoff, sowie zum Eisenvitriol hinlänglich charakterisirt. Ueber glühendes Kupfer geleitet wird es unter Bildung von Kupferoxyd zu Stickstoff.

e) Stickstoffoxydul könnte nach seinem Verhalten zu brennenden Körpern mit Sauerstoff verwechselt werden, unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, dass es, zu Stickoxydgas gemischt, keine rothen Dämpfe bildet, und dass erwärmtes Kalium das Volumen desselben nicht verändert, während Sauerstoff ganz, Stickoxydgas zur Hälfte von demselben absorbirt wird.

Die übrigen Verbindungen des Stickstoffs mit Metalloiden kommen, mit Ausnahme der später noch abzuhandelnden, des Ammoniaks und Cyans, wohl kaum jemals zur analytischen Untersuchung.

---

*) Liebig. Annal. Bd. 72. 55.

**) Ebendas. Bd. 72. 40.

Ammoniak und seine Verbindungen.



$NH_3 = 17.$

Der Name Ammoniak soll von Sal ammoniacum (Salmiak), einem §. 322.
rsprünglich nach dem Bezirk Ammonien in Libyen benannten und von ort hauptsächlich importirten Präparate, stammen. Vielleicht kommt er uch von dem arabischen Sal hama nijak (Salz aus Kameelmist).

Es bildet sich diese aus Stickstoff und Wasserstoff bestehende Comination in der Regel in Verbindung mit Kohlensäure bei der Fäulniss ierischer und vegetabilischer stickstoffhaltiger Substanzen und geht dann ls flüchtige Verbindung in die Atmosphäre über. Ausserdem scheint ch auch im Innern des Erdkörpers auf bis jetzt noch nicht ermittelte Veise Ammoniak zu bilden, indem man in vulkanischen Exhalationen in erbindung mit Salzsäure natürlichen Salmiak vorfindet. Auch brennende teinkohlenflötze (Duttweiler) erzeugen dieses Salz, und in dem Guano ndet sich bisweilen kohlensaures Ammoniak in grossen Krystallen. Nebstem ist es in dem Humus-Boden in verschiedenen Verbindungen enthal-n und macht als kohlensaures Ammoniak einen constanten Bestandtheil s Regenwassers, Schnees, Thaues u. s. w. aus.

Ausser seiner schon oben besprochenen Bildung beim Fäulnisspro-sse von thierischen und pflanzlichen Stoffen entsteht es auch bei der ockenen Destillation (Erhitzung bei Abschluss der Luft) stickstoffhaltiger ibstanzen; bei der trockenen Destillation der Steinkohlen; beim Glühen ickstoff- und kohlenstoffhaltiger Stoffe mit Alkalien; beim Behandeln ancher Metalle, z. B. des Zinns, Zinks und Eisens mit Salpetersäure; n leichtesten, wenn salpetersaure Salze bei der Zersetzung von Wasser irch obige Metalle und Schwefelsäure oder Salzsäure anwesend sind; ler nach Bechamp, wenn Eisenfeile und Essigsäure mit salpetersauren ılzen zusammenkommen; bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ıf eine Lösung von Chlorantimon, in welcher sich Salpeter befindet. uch aus einer niederen Oxydationsstufe des Stickstoffes, aus dem Stick-ıyd, kann Ammoniak entstehen, wenn dasselbe mit einem Ueberschuss

von Wasserstoff gemischt über bis fast zum Glühen erhitzten Plat
schwamm, oder, mit einem Ueberschuss von Wasserstoff und Schwef
wasserstoff gemischt, über fast rothglühenden Natronkalk geleitet wi
(Ville's Methode der quantit. Bestimmung der Salpetersäure.)

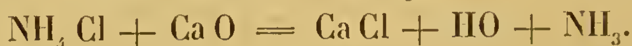


$$NO_2 + 3HS + 2NaO = NH_3 + NaO, SO_3 + NaS_2.$$

Endlich soll bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers am negati
Pole etwas Ammoniak, am positiven aber Salpetersäure auftreten.

In allen diesen Fällen verbindet sich Stickstoff mit Wasserstoff
Status nascens.

§. 323. Zur Darstellung von trockenem Ammoniakgas bringt man p
verisirten Salmiak (NH_4Cl) mit gepulvertem Aetzkalk in einer trocke
Entwicklungsflasche zusammen, erwärmt im Sandbade, leitet das e
wickelte Gas über Aetzkalistücke und fängt es über Quecksilber auf.



$$NH_4Cl + CaO = CaCl + HO + NH_3.$$

Das Wasser wird von dem Chlorcalcium und überschüssigen K
zurückgehalten, und etwa entweichende Spuren desselben von den Ae
kalistücken. —

§. 324. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von äusserst stechendem,
Augen heftig reizendem Geruch; es wirkt, rein und in grösseren Men
eingeathmet, erstickend. Brennende Körper erlöschen darin; in dünn
Strahle ausströmend kann es in Sauerstoff, nicht aber in der Luft
gelber Flamme brennen. Mit Sauerstoff gemischt und entzündet ex
dirt es. Sein specifisches Gewicht ist 0,597; es wird bei —40
gewöhnlichem Druck, oder bei —10° unter einem Druck von 6½
mosphären flüssig, und im Vacuum in einer Mischung von fester Kohl
säure und Aether sogar fest, indem es eine weisse, krystallinische, dur
scheinende Masse bildet.

Durch eine glühende, mit Eisenstücken, Kupferdrehspähnen o
Platindraht gefüllte Porzellanröhre geleitet, zersetzt es sich in seine E
mente. Auch durch den elektrischen Funken, jedoch nur in gering
Grade, tritt Zersetzung desselben ein, so dass viele Funken zur v
ständigen Zersetzung nöthig sind. Die auf diese Weise erhaltenen
verbundenen Gase nehmen einen doppelt so grossen Raum ein, als
unzersetzte Ammoniakgas. — Ist dem Ammoniakgas bei dieser Beha
lung mit dem elektrischen Funken Sauerstoff beigemischt, so bildet s
Wasser und kleine Mengen von Salpetersäure. Dieselbe Wirkung
auch Platinschwamm auf das Gemisch aus.

Von Chlorgas wird es unter Licht- und Wärmebildung in Salm
und freien Stickstoff umgewandelt



$$4\,NH_3 + 3\,Cl = 3\,(NH_4Cl) + N.$$

Bei überschüssigem Chlor entsteht Chlorstickstoff. Aehnlich verhal
sich Jod und Brom.

Von kalter Kohle wird das Gas sehr bedeutend absorbirt (90 Vol.). Glühende Kohle wandelt es in Cyanammonium und Wasserstoff um. —

Leitet man Ammoniak über erhitztes Kalium, oder Natrium, so bildet sich unter Freiwerden von 1 Aequiv. Wasserstoff Kaliumamid ($Ka\,NH_2$).

Mit wasserfreien Sauerstoffsäuren bildet das Ammoniak verschiedene §. 325.
Verbindungen, z. B. NH_3, SO_3, ferner $3\,NH_3 + 4\,SO_3$ u. s. w., die mit Wasser erwärmt sich in die gewöhnlichen Sauerstoffsalze des Ammoniumoxyds umwandeln. Man hat sie theils als Amidverbindungen, theils als Amidsäuren angesehen. Mit Chlorkohlenoxydgas (Phosgengas) entsteht ebenfalls unter Abscheidung von Chlorammonium eine analoge, Carbamid genannte, aus $NH_2\,CO$ bestehende, bis jetzt im reinen Zustande noch nicht erhaltene Verbindung. Wasserfreies Ammoniak und wasserfreie Kohlensäure bilden eine weisse, carbaminsaures Ammoniak genannte Verbindung.

Auch das sauerstofffreie sulfocarbaminsaure Ammoniak, welches durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Ammoniak entsteht, scheint hierher zu gehören. —

Endlich ist noch anzuführen, dass das Ammoniak sich ähnlich dem Wasser mit sehr vielen Sauerstoff- und Haloid-Salzen in bestimmten Proportionen verbindet, z. B. mit Chlorsilber, Chlorcalcium, mit salpetersaurem Silberoxyd, mit schwefelsaurem Kupferoxyd u. s. w., welche bei Erhöhung der Temperatur das Ammoniak verlieren. —

Mit den Säurehydraten, so wie mit den Wasserstoffsäuren, verbindet sich das Ammoniak unmittelbar zu Salzen.

Das Ammoniak wird sowohl von Weingeist, als Wasser in bedeutender Menge unter Ausdehnung und starker Erwärmung der Flüssigkeit absorbirt. Für Wasser ist der Absorptionscoefficient bei 0° 1049,6, bei 20° C. 654,0.

Man nimmt an, dass das Ammoniak bei seiner Absorption durch §. 326.
Wasser, so wie bei seiner Verbindung mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren oder mit den Wasserstoffsäuren, sich in einen aus NH_4 bestehenden, Ammonium genannten, den Metallen sich gleich verhaltenden Körper umwandle, der mit Chlor, Jod, Schwefel u. s. w. unmittelbar, mit den Sauerstoffsäuren nach vorgängiger Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Ammoniumoxyd (NH_4O) sich verbinde und in dem wässerigen Ammoniak (Liquor Ammonii caustici) als Ammoniumoxydhydrat enthalten sei.

Die Gründe für diese Annahme liegen theils in dem ganz analogen Verhalten der sogenannten Ammoniak-Salze mit den Salzen der Alkalien, ferner in der oben schon erwähnten Thatsache, dass wasserfreies Ammoniak mit wasserfreien Sauerstoffsäuren nicht die gewöhnlichen Ammoniak-Salze bildet, sondern Verbindungen, die erst nach Aufnahme der

Elemente des Wassers in diese letzteren übergehen; endlich darin, d
die Combination NH_4 mit Quecksilber eine Verbindung bildet, die den
welche sonst Metalle mit Quecksilber bilden (Amalgame), vollkomm
ähnlich ist. —

Man erhält diese letztere, Ammoniumamalgam genannte Verb
dung leicht, wenn man Natrium mit etwas Quecksilber in einem Gl
mittelst eines starken Glasstabes bei möglichst abgehaltener Luft zusa
menknetet und nach erfolgter, unter Feuererscheinung stattfinden
Vereinigung das gebildete Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösu
von Chlorammonium (Salmiak) übergiesst.



$$Na\,Hg + NH_4\,Cl = Na\,Cl + NH_4\,Hg.$$

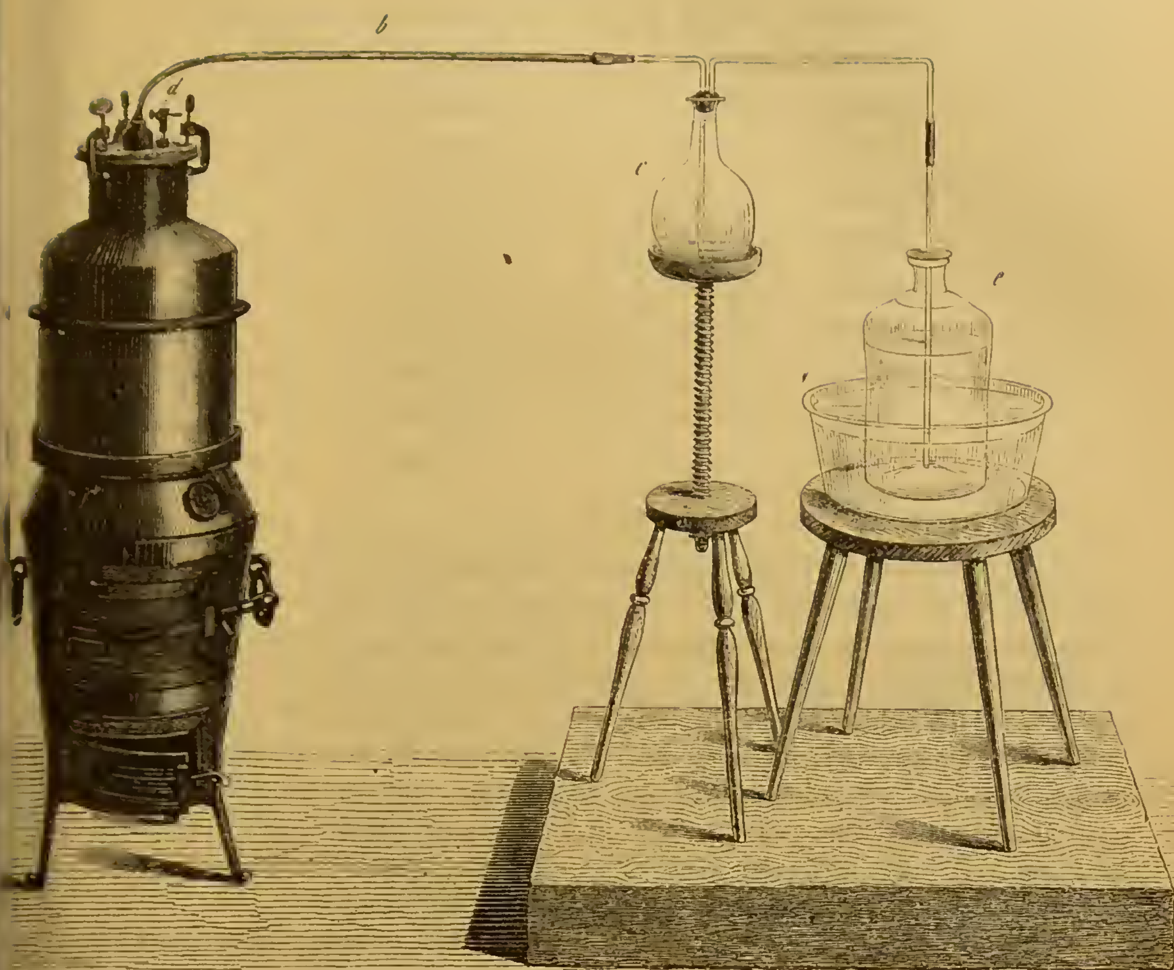
Die Masse schwillt dabei schwammartig und silberglänzend auf, wird al
nach kurzer Zeit durch das vorhandene Wasser unter Entwicklung v
Wasserstoff und Ammoniakgas wieder zersetzt.

Sauerstoff-Verbindungen des hypothetischen Ammonium.

§. 327. 1) Ammoniumoxydhydrat, $NH_4\,O,\ HO$, flüssiges oder kaus
sches Ammoniak, Salmiakgeist, Liquor Ammonii causticus, bildet si
wenn Ammoniak, NH_3, mit Wasser zusammenkommt. —

Zu seiner Darstellung bringt man in einen gläsernen Kolben, o
im Grossen in einen gusseisernen, mit einem gut schliessenden Dec
und 2 Tubulis versehenen Entwicklungsapparat *a* (Fig. 59), welcher m
telst einer Bleiröhre *b* mit einer Waschflasche *c* und der Absorptio
flasche *e* in Verbindung gesetzt werden kann, 5 Theile Salmiak und 7 The
gebrannten Kalk in abwechselnden Schichten. Nachdem der Deckel u
die Tubuli gut verstrichen sind und der ganze Apparat nebst der A
sorptionsflasche zusammengerichtet ist, giesst man zuerst durch die r
Quetschhahn versehene Röhre *d* Wasser in kleinen Portionen ein. Dur
die stattfindende Erhitzung des Kalks und durch die erfolgende Lösu
und dadurch innigere Mischung des Salmiaks mit dem Kalk wird sch
sehr viel Ammoniak entwickelt, welches in die Waschflasche *c* tritt u
hier grösstentheils absorbirt wird. Wenn durch neuen Zuguss von Wass
kein oder wenig Gas mehr entwickelt wird, fängt man an, durch lan
sames Feuern den Apparat zu erwärmen, und setzt dieses unter allmählig
Steigerung so lange fort, als noch Gas entwickelt und von dem in d
Absorptionsflasche *e* befindlichen Wasser aufgenommen wird. Diese le
tere darf nur zu drei Viertheilen mit Wasser gefüllt sein, um das
Folge der starken Ausdehnung etwa stattfindende Uebersteigen zu v
meiden. Auch muss die Absorptionsflasche von aussen gut abgekü
werden, indem sich sonst die Flüssigkeit nach und nach bedeutend
wärmt und dann weniger Gas absorbirt. Gewöhnlich schlägt man a
5 Theile Salmiak 12 Theile Wasser vor.

Fig. 59.



Darstellung von kaustischem Ammoniak.

Das in der Waschflasche *c* befindliche sehr stark mit Ammoniak gesättigte Wasser kann bei einer späteren Darstellung wieder zum Einüllen durch die Trichterröhre *a* verwendet werden. —

Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit ist farblos, wasserhell, von öchst durchdringendem Geruch nach Ammoniak, von alkalischer Reaction und von scharfem ätzenden Geschmack. Sie besitzt je nach der emperatur und nach ihrem Sättigungszustande ein verschiedenes speifisches Gewicht und soll bei + 15° wenigstens ein specifisches Gewicht on etwa 0,960 haben.

Nach den neuesten Versuchen von Carius lässt sich für die Amoniakflüssigkeit bei 14° folgende Tabelle des specifischen Gewichtes und ehaltes aufstellen:

Spec. Gewicht.	Gehalt.	Spec. Gewicht.	Gehalt.
0,8844	36 p. C.	0,8929	32 p. C.
0,8885	34 " "	0,8976	30 " "

Spec. Gewicht.	Gehalt.	Spec. Gewicht.	Gehalt.
0,9026	28 p. C.	0,9556	11 p. C.
0,9078	26 = =	0,9593	10 = =
0,9133	24 = =	0,9631	9 = =
0,9191	22 = =	0,9670	8 = =
0,9251	20 = =	0,9709	7 = =
0,9314	18 = =	0,9749	6 = =
0,9347	17 = =	0,9790	5 = =
0,9380	16 = =	0,9831	4 = =
0,9414	15 = =	0,9873	3 = =
0,9449	14 = =	0,9915	2 = =
0,9484	13 = =	0,9959	1 = =
0,9520	12 = =		

Der officinelle Liquor Ammon. caust. oder Spiritus Salis ammon causticus, auch Ammonium purum liquid. genannt, wird im Ganzen i oben geschilderten Weise dargestellt. Nur sind die Verhältnisse zwischen Sal Kalk und Wasser je nach den einzelnen Pharmakopöen verschieden. Z. B. nacl preuss. Pharmakopöe sind 3 ℔ Kalk mit 10 ℔ Wasser zu löschen und dann Salmiak hinzuzusetzen; nach der bair. Pharmakopöe werden 5 ℔ Kalk mit 2 ℔ W gelöscht und 4 ℔ Salmiak nebst 2 ℔ Wasser zugesetzt; die sächsische Pharmak schreibt 6 ℔ Kalk und 4 ℔ Salmiak nebst so viel Wasser, dass der Kalk zu verigem Kalkhydrat gelöscht wird, vor; die östreichische Pharmakopöe gestatte Ankauf des in chemischen Fabriken bereiteten Präparates.

Darin stimmen jedoch alle Landesvorschriften überein, dass das Präpara specifisches Gewicht von 0,960 = 10 p. C. Ammoniak besitze, daher bei stär Concentration bis zu diesem specifischen Gewicht durch Wasserzusatz zu bringe

Das käufliche Präparat kann möglicherweise verunreinigt sein mit aufgel Salzen, wenn Brunnenwasser anstatt destillirtem vorgeschlagen wurde. Man er diese beim Abdampfen eines Theiles der Flüssigkeit. Schwefelsaure, kohlen Salze, Chlormetalle erkennt man, wie schon bei deren Säuren gezeigt wurde; Gehalt an Kalk durch Oxalsäure, Magnesia durch phosphorsaures Natron nacl filtrirtem oxalsaurem Kalk. Ein etwaiger Kupfer-Gehalt wird durch Schwefelwa stoff erkannt.

Leitet man das wie oben entwickelte Ammoniakgas anstatt in Wasser in geist von 0,820, so erhält man den sogenannten Spiritus Ammon. caust. D dii, welcher bei 0,808—0,810 spec. Gewicht ebenfalls 10% Ammoniak enthält.

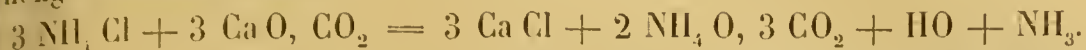
Der Liquor Ammonii vinosus ist ein Gemisch aus 1 Theil Liq. am caust. und 2 Theilen Spirit. rectificatissimus.

§. 328. 2) Kohlensaures Ammoniak, Ammonium carbonicum, A volatile, Sal Cornu cervi depur.

Das unter obigen Bezeichnungen vorkommende Präparat ist fr dargestellt in der Regel eine Verbindung von 2 Aequiv. Ammoniak 3 Aequiv. Kohlensäure, daher auch anderthalb kohlensaures moniak genannt. ($2\ NH_4O,\ 3\ CO_2 + 2\ HO$.) Der Luft ausgesetzt dieses Salz unter Ammoniak-Verlust und unter Zerfallen zu einer weis geruchlosen, pulverigen Masse in doppeltkohlensaures Ammoniak i

NH_4O, $2CO_2$, HO). Dieses letztere kann auch krystallisirt erhalten werden, wenn concentrirtes kaustisches Ammoniak mit Kohlensäure übersättigt wird.

Das anderthalb kohlensaure Ammoniak wird gewöhnlich nur im Grossen in Fabriken dargestellt, indem Salmiak mit pulverisirter Kreide gemengt sublimirt wird:



$$3\ NH_4Cl + 3\ CaO, CO_2 = 3\ CaCl + 2\ NH_4O, 3\ CO_2 + HO + NH_3.$$

Es ist eine feste, weisse, stark nach Ammoniak riechende, an freier Luft sich nach einiger Zeit vollkommen verflüchtigende, in 4 Theilen Wasser lösliche, faserig krystallinische Masse. Es muss wegen seiner Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit wohl verschlossen aufbewahrt werden. Das Ammon. carbon. anglicum ist in der Regel etwas ärmer an Ammoniak. —

Die östreichische und preussische Pharmakopöe gestatten die Anwendung des käuflichen Präparates, im Falle es rein ist. Es muss sich in diesem Falle beim Erhitzen vollständig verflüchtigen, sich vollkommen in Wasser lösen, und in der wässrigen Lösung dürfen weder Schwefelsäure, noch Chlor, noch Kalk, noch Metalle nachweisbar sein.

Die bairische Pharmakopöe schreibt seine Darstellung aus 2 Theilen Salmiak und 3 Theilen Kreide mittelst einer ins Sandbad gesetzten Retorte vor.

Die sächsische Pharmakopöe lässt das käufliche durch nochmalige Sublimation mit Kreide reinigen.

Der Liquor Ammonii carbon., auch Ammon. carbon. liquid. genannt, ist eine Auflösung des Salzes in 5 Theilen Wasser, von 1,070 bis 1,075 spec. Gewicht. Weingeistzusatz scheidet aus dieser Lösung doppeltkohlensaures Ammoniak ab (Offa Helmontii).

Ammonium carbon. pyro-oleosum, Sal volat. Cornu cervi, wird durch Zusammenreiben von 32 Theilen kohlensaurem Ammoniak mit 1 Theil rectificirtem brenzlichem Thieröl dargestellt. Früher wurde es durch trockene Destillation thierischer Stoffe, namentlich des Cornu cervi, erhalten. Die Auflösung dieses Präparates in 5 Theilen Wasser ist unter dem Namen Liq. Ammon. carb. pyro-oleosi oder Ammon. carbon. pyro-oleos. liquid., Spiritus Cornu cervi rectif. bekannt, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,065 bis 1,070, ist schwach gelblich und riecht brenzlich-ammoniakalisch.

3) Schwefelsaures Ammoniak, Ammonium sulfuricum, NH_4O, §. 329.



$$SO_3 = \begin{array}{l} 39{,}39\ NH_4O \\ 60{,}61\ SO_3 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$$

, natürlich vorkommend als Mascagnin, kann durch Sättigen von reinem oder kohlensaurem Ammoniak mit Schwefelsäure erhalten werden. In den Fabriken wird es aus den bei der Steinkohlengasgewinnung abfallenden Theerwässern durch Destillation mit Kalk und Einleiten des Gases in verdünnte Schwefelsäure dargestellt und durch Abdampfen und Krystallisation gewonnen. Das anschiessende, noch stark gefärbte Salz wird durch mässiges Erhitzen geröstet und von den verkohlten Stoffen durch abermalige Lösung in Wasser und Krystallisation getrennt.

Es ist dem schwefelsauren Kali isomorph, frei von Krystallwasser, in 2 Theilen kaltem und 1 Theil kochendem Wasser löslich, zersetzt sich beim trockenen Erhitzen in Stickstoff und sublimirendes schwefligsaures Am-

moniak und kann durch Zusatz von freier Schwefelsäure in saures schw
felsaures Ammoniak ($NH_4O, SO_3 + SO_3HO$) umgewandelt werden.

§. 330. 4) Phosphorsaures Ammoniak, Ammonium phosphoricum, ka

a) als basisches Salz: $3\ NH_4O, PO_5$,

b) als neutrales Salz: $2\ NH_4O, HO\ PO_5$,

c) als saures Salz: $NH_4O, 2\ HO, PO_5$

gewonnen werden.

Das gewöhnliche Salz ist das neutrale, welches man durch Fäll von saurem phosphorsaurem Kalk mit kohlensaurem Ammoniak, Filtrir und Abdampfen in leicht verwitternden Krystallen des klinorrhombisch Systems erhält.

Setzt man der Lösung dieses Salzes noch Phosphorsäure zu u dampft ab, so erhält man das saure Salz in quadratischen Oktaeder

Setzt man dagegen noch Ammoniak zu, so entsteht das schw krystallisirende basische Salz.

Alle 3 Salze geben beim Glühen unter Entweichen von Ammonia glasartige, aber etwas ammoniakhaltige Phosphorsäure.

§. 331. 5) Salpetersaures Ammoniak, Ammonium nitricum, Nitru flammans, NH_4O, NO_5 =

$$\begin{array}{r} 32{,}50\ NH_4O \\ 67{,}50\ NO_5. \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Durch Neutralisation des kaustischen oder kohlensauren Ammonia mit verdünnter Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation erhä man das Salz in wasserfreien, dem Kalisalpeter isomorphen Prismen, d bei + 300° C. in Wasser und Stickoxydulgas zerfallen.

Das Ammoniak kann sich ausserdem noch mit allen übrigen b kannten anorganischen und organischen Säuren verbinden. Die med cinisch und pharmazeutisch wichtigeren dieser Verbindungen werden sp ter bei den betreffenden Säuren noch mitgetheilt werden. —

Verbindungen des Ammonium mit den Salzbildern.

§. 332. 1. Chlorammonium, Salmiak, Ammonium muriaticum s. hydr chloricum, Ammonium chloratum, NH_4Cl =

$$\begin{array}{r} 33{,}67\ NH_4 \\ 66{,}33\ Cl. \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Dieses Salz findet sich oft in ansehnlicher Menge in der Nähe vo Vulkanen und im Meerwasser.

Früher wurde der meiste Salmiak aus Aegypten importirt, wo e durch Sublimation des Russes von gebranntem Kameelmist erhalte wird. — Jetzt stellt man ihn grossentheils aus dem Theerwasser de Steinkohlen dar, welches mit Kalkhydrat destillirt, und dessen Destilla in Salzsäure geleitet wird. Das krystallisirte Salz wird durch Sublima

tion gereinigt. Oder das schwefelsaure Ammoniak wird mit Kochsalz gemischt sublimirt.



$$NH_4O, SO_3 + NaCl = NaO, SO_3 + NH_4Cl.$$

In gleicher Weise werden auch die bei der Darstellung der Knochen- oder Blutkohle, oder bei der trocknen Erhitzung anderer Thierstoffe als Nebenproduct abfallenden Destillationsproducte auf Salmiak verwerthet. — Auch aus gefaultem Harn kann durch Salzsäurezusatz und Abdampfen unreiner Salmiak gewonnen und durch Sublimation gereinigt werden.

Die Sublimation geschieht gewöhnlich aus thönernen, in einer eisernen Umhüllung stehenden Kapellen, in welche der unreine Salmiak fest eingedrückt wird. Mittelst Lehm wird dann ein bleierner Deckel oder Helm, in dessen oberstem Theil sich eine kleine durch einen Eisenstab verschliessbare Oeffnung befindet, aufgekittet, und nun so lange gefeuert, bis nur noch ein kleiner Theil nebst den Unreinigkeiten in der Kapelle zurück ist. Die aus dem Deckel herausgenommenen Salmiakbrode werden oberflächlich abgehobelt und dann in den Handel gebracht.

In dieser Weise dargestellt bildet der Salmiak eine faserig krystallinische, zusammenhängende, weisse Masse, die sich schwer pulverisiren lässt. Um ihn zu zerkleinern, löst man ihn daher noch einmal in Wasser und lässt ihn aus der concentrirten, gesättigten, warmen Lösung durch Eindampfen krystallisiren. Die getrockneten Krystalle sind leicht pulverisirbar. Sie bilden fadenförmig zusammengereihte Oktaeder, und wenn Harnstoff, oder brenzliche Stoffe zugegen sind, Würfel. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich der reine Salmiak vollständig ohne Rückstand; die Dämpfe desselben legen sich an kalten Körpern als feine wollige Masse (Flores Salis ammoniaci) oder an allmählig warm gewordenen Flächen als halbgeschmolzene Masse an.

Der Salmiak löst sich in $2\frac{1}{2}$ Theilen kalten und in seinem gleichen Gewichte kochenden Wassers; die Lösung schmeckt scharf salzig.

Zum medicinischen Gebrauche darf nur das aus dem sublimirten Salmiakbrode (Sal ammon. crudum) durch Auflösen und Umkrystallisiren dargestellte gereinigte Präparat (Sal ammon. depur.) verwendet werden.

Man prüft letzteres Präparat ähnlich, wie das kohlensaure Salz, auf seine Reinheit.

2. Jodammonium, Ammonium jodatum s. hydrojodicum, NH_4J §. 333.

$$= \begin{array}{l} 12{,}42\ NH_4 \\ \underline{87{,}58\ J.} \\ 100{,}00. \end{array}$$

Dieses Salz wird entweder durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem oder kaustischem Ammoniak, oder durch Auflösen von Jod in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels und Abdampfen des klaren mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzten Filtrats zur Trockne erhalten.

Weisses, an der Luft sich gelb und braun färbendes, daher in g
verschlossenen Gläsern aufzubewahrendes, in Wasser und Weingeist l
liches, krystallinisches Pulver. Wird in der Photographie benutzt; the
weise auch als Arzneimittel.

In analoger Weise kann auch das Bromammonium erhalt
werden.

§. 334. 3. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff-Schw
felammonium.

Der Schwefel kann mit dem Ammonium in folgenden Verhältniss
sich verbinden:

a) Einfach Schwefelammonium, $NH_4 S$. Es kann nur b
sehr starker Erkältung eines Gemisches von 2 Vol. Ammoniak und
Vol. Schwefelwasserstoff in farblosen, sehr leicht sich verflüchtigend
Krystallblättchen erhalten werden. Kommen gleiche Volumina beider z
sammen, so entsteht dagegen

b) Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, $NH_4 S$, H
oder Am S, HS. Dieses Präparat wird meistens im gelösten Zustan
dargestellt, indem man in kaustisches Ammoniak so lange Schwefelwa
serstoff leitet, bis Magnesia-Salze dadurch nicht mehr gefällt werde
Frisch dargestellt ist es eine kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, die
der analytischen Chemie zur Fällung gewisser Metalle vielfach in A
wendung kommt.

In Berührung mit der Luft färbt es sich bald tiefer gelb, inde
unter Entweichen von Ammoniak

c) Zweifach Schwefelammonium, $NH_4 S_2$, entsteht, welch
eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit darstellt. Diese Verbindung ka
auch durch Digestion des vorigen Präparates mit Schwefel erhalten we
den und ist dann der Liquor Beguini der sächs. Pharmakopöe.

d) Fünffach Schwefelammonium, $NH_4 S_5$, entsteht na
Fritzsche, wenn in concentrirtes, mit gepulvertem Schwefel vermischt
Ammoniak Schwefelwasserstoff geleitet, nach gelöstem Schwefel noch me
desselben zugesetzt, und die Flüssigkeit gleichzeitig mit Schwefelwasse
stoff und Ammoniak gesättigt wird. Das nach einiger Zeit sich au
scheidende krystallinische Magma löst man in wenig warmem Wasser u
lässt erkalten, wobei sich schöne orangerothe Prismen obiger Verbindu
ausscheiden. An der Luft zersetzen sich dieselben sehr rasch, eben
durch Kohlensäure-Einwirkung, oder andere Säuren.

Wird in die Mutterlauge dieses Salzes noch abwechselnd Ammonia
und Schwefelwasserstoff geleitet, so entstehen dicke, durchsichtige Kr
stalle der Verbindung

e) Vierfach Schwefelammonium, $NH_4 S_4$, die in Alkohol lö
lich sind.

f) Siebenfach Schwefelammonium, $NH_4 S_7$, entsteht durch freiwillige Zersetzung des gelösten fünffach Schwefelammonium in Luft enthaltenden Gläsern. Es bildet rubinrothe Krystalle, die schwerer löslich sind, als die Verbindung $NH_4 S_5$.

Unter dem Namen Hepar sulfuris volatile, Spiritus s. Oleum sulfuris fumans Beguini war früher ein Präparat in Anwendung, welches durch Destillation von 3—4 Theilen Aetzkalk, 1 Theil Schwefelblumen und 2 Theilen gepulvertem Salmiak gewonnen wurde.

Orangerothe, an der Luft rauchende, stark nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit, die mit 3 Theilen Weingeist gemischt den Liq. podagricus Hoffmanni bildete. — Wahrscheinlich ein Gemenge der verschiedenen höheren Schweflungsstufen des Ammonium.

Das einfach Schwefelammonium in der Form des Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium verbindet sich mit vielen andern Schwefelverbindungen, namentlich Schwefelmetallen, zu sogenannten Schwefelsalzen, z. B. $NH_4 S$, $Sb S_5$, ferner $NH_4 S$, $As S_3$ u. s. w., welche durch Säuren zersetzt werden. Es ist dadurch, wie später noch gezeigt werden wird, für die analytische Chemie ein sehr werthvolles Reagens zur Trennung gewisser Metalle von einander.

Analytische Nachweisung und Bestimmung des Ammoniaks.

Freies, oder kohlensaures Ammoniak erkennt man am Geruch und an der Fähigkeit, gelbes, mit Wasser befeuchtetes Curcuma-Papier braun zu färben. An einem Glasstabe, der mit nicht rauchender Salzsäure, oder Essigsäure befeuchtet ist, bilden beide weisse Nebel; ein mit möglichst neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul, oder mit feuchtem Kalomel bestrichenes Papier wird durch dieselben schwarz gefärbt. §. 335.

(Hier muss man sich aber vor einer Verwechselung mit Schwefelwasserstoff hüten.)

Ist das Ammoniak nicht frei, sondern in der Form von Ammoniaksalzen in festem, oder gelöstem Zustande vorhanden, so dient zur Erkennung desselben Folgendes:

a) Ammoniak-Salze sind beim Glühen entweder mit, oder ohne Zersetzung flüchtig.

b) Ammoniak-Salze geben beim Erwärmen mit kaustischem Alkali, oder mit Kalkhydrat freies Ammoniak, welches, wie oben erwähnt, erkannt werden kann.

c) Ammoniak-Salze geben, im Falle die Lösung nicht zu verdünnt, und rein ist, mit Platinchlorid gelbe krystallinische Fällungen von Ammoniumplatinchlorid ($NH_4 Cl$, $Pt Cl_2$), unlöslich in Weingeist, schwer löslich in Wasser, durch Glühen zu Platin werdend.

d) Ammoniak-Salze geben mit saurem phosphormolybdänsaurem Natron und freier Salpetersäure, namentlich beim Er-

wärmen, eine Fällung von gelbem phosphormolybdänsauren Ammoniak, welches in freien Alkalien löslich ist.

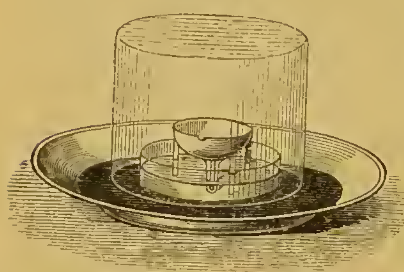
Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks geschieht entweder in der Form von Chlorammonium, oder von Ammoniumplatinchlorid, oder, im Falle man es als Gas entwickelt, oder es als reine wässerige Lösung, oder als kohlensaures Salz hat, durch Titrirung mittelst einer normalen Oxalsäure- oder Schwefelsäure-Lösung.

Bei der Bestimmung als Chlorammonium verdampft man dessen wässerige Lösung im Wasserbade und trocknet bei 100° C.

Bei der Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid dampft man unter Zusatz von etwas Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid im Wasserbade zur Trockne ein, wäscht den Rückstand mit Weingeist auf ein schwedisches gewogenes Filter, süsst ihn mit Weingeist aus, trocknet bei 100° und wiegt, oder glüht, verwandelt dadurch in metallisches Platin, wiegt dieses und berechnet die Ammoniakmenge aus demselben. 100 Theile Ammoniumplatinchlorid sind = 7,614 NH_3, oder 11,644 NH_4O, oder 23,94 NH_4Cl.

Ist das Ammoniak-Salz in Mischung mit anderen Stoffen, so kann es, im Falle keine stickstoffhaltigen Stoffe vorhanden sind, welche beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge Ammoniak entwickeln, mit einem Ueberschuss dieser letzteren in einem Kolben gekocht, und die entwickelten Dämpfe mittelst einer gut schliessenden Glasröhre, die mit einem Kühlapparate versehen ist, in Salzsäure, oder in durch etwas Lacmustinctur geröthete, volumetrisch gemessene Normalschwefelsäure geleitet werden. Im ersteren Falle bestimmt man den Salmiak wie oben; im zweiten Falle titrirt man die Normalschwefelsäure mit Normalkalilauge und erfährt damit die durch Ammoniak neutralisirte Säure. —

Fig. 60.



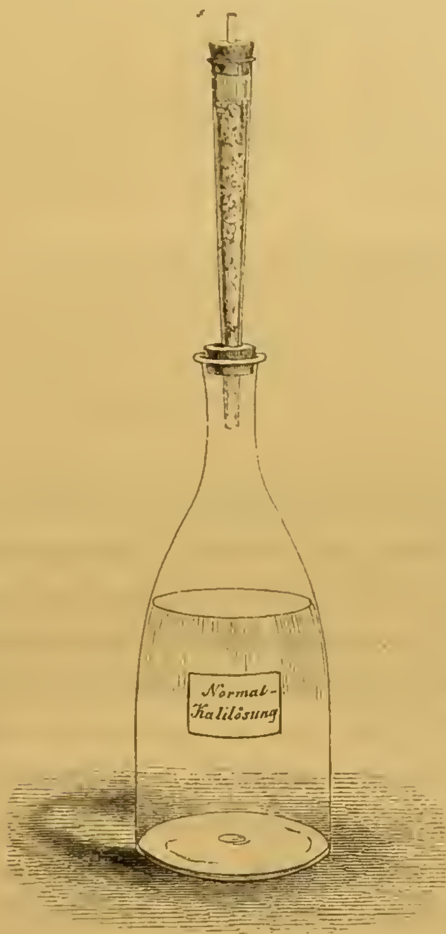
Schlösing's Ammoniak-Bestimmung.

Nach Schlösing und Neubauer lässt sich auch ohne Erhöhung der Temperatur aus Ammoniak-Salze enthaltenden Flüssigkeiten, z. B. Harn, wenn dieselben in flachen Schalen mit Kalkhydrat versetzt werden und wenn über denselben auf einen gläsernen Dreifuss ein Schälchen mit Normalsäure gesetzt wird, durch Bedecken mit einer gut schliessenden, mit Quecksilber gesperrten Glasglocke das Ammoniak völlig in die Säure übertreiben, wenn der Apparat 48 Stunden bei mässiger Temperatur, oder so lange stehen bleibt, bis ein unter die Glasglocke gebrachtes schwach geröthetes Lacmus-Papier nicht mehr gebläut wird. — Auch hier wird die gemessene Säure schliesslich mit Normalkalilauge zurücktitrirt. Doch darf die Ammoniak-Salzmenge nicht über 0,3 — 0,4 Grm. betragen.

Bemerkung: Normaloxalsäure ist eine Lösung von 63 Grm. lufttrockner, krystallisirter, reiner Oxalsäure in so viel Wasser, dass das Volum der Lösung bei 14° R. genau 1 Liter = 1000 C.-C. beträgt.

Normalkalilauge ist eine reine, kohlensäurefreie Kalilauge, von welcher genau 10 C.-C. hinreichen, um 10 C.-C. obiger Normaloxalsäurelösung zu neutralisiren. Man bewahrt diese letztere in einer Glasflasche auf, die als Stöpsel einen

Fig. 61.



Flasche für Normalkalilösung.

Kork hat, der durchbohrt ist, und in welchem, wie Fig. 61 zeigt, eine Glasröhre befestigt ist, die mit einem getrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt ist.

Normalschwefelsäure ist eine Lösung, welche 49 Grammen = 1 Aequiv. reines Schwefelsäurehydrat SO_3, HO in 1000 C.-C. Wasser enthält. — Anstatt der Normalkalilösung kann man sich zum Titriren der Säuren auch nach Kieffer*) einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak bedienen, die wegen ihrer intensiv lasurblauen Farbe, welche durch Säure complett verschwindet, und bei Beendigung des Titrirvorganges grünes Kupferoxydhydrat fallen lässt, hierzu sehr gut benutzbar ist. Nur bei Anwesenheit von Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Chromoxyd ist letztere Lösung nicht anwendbar.

*) Kieffer, Annal. d. Ch. u. Ph., Bd. 93. p. 386.

METALLE.

---

§. 336. Wenn es ein allgemeiner Charakter der seither abgehandelten so
genannten **Nichtmetalle** oder **Metalloide** war, dass dieselben mi
Sauerstoff keine Salzbasen bildeten, und wenn in dieser Beziehung nu
die Combination NH_4 eine Ausnahme machte und sich, wie gezeig
wurde, in vielen Beziehungen den metallischen Elementen gleich ver
hielt, so ist es der **allgemeine Charakter** der nun aufzuführende
Elemente, dass dieselben mit Sauerstoff **basische** Oxyde zu bilden ver
mögen. — Einige derselben zeigen jedoch in ihren höheren Oxydations
stufen gleichzeitig auch die Fähigkeit, saure Oxyde zu bilden, und dies
ist sogar bei einem Metalle, nämlich dem Antimon, so ausgeprägt, das
die niederste Oxydationsstufe desselben fast mit demselben Rechte ein
Säure, als eine Basis genannt werden kann. Dieses Element besitzt mi
den Nichtmetallen und namentlich dem Arsen und Tellur in vielfache
Beziehung sehr grosse Aehnlichkeit. Auch noch einige andere Metall
bilden leichter saure, als basische Oxyde, z. B. Titan, Tantal, Niobium
u. s. w., wie denn überhaupt scharfe Grenzmarken in der Natur nich
vorhanden sind, und unsere Eintheilungen in der Regel mehr zur Er-
leichterung der Auffassung und Darstellung gemacht werden, als dass si
in der Natur der Stoffe selbst begründet erschienen. Je weiter eine Wis-
senschaft fortschreitet, umsomehr zeigen sich in der Regel die künstlich
gebildeten Eintheilungsprincipien mangelhaft.

Um sich bei den zahlreichen metallischen Elementen die Auffassung
und Charakteristik zu erleichtern, hat man noch Unterabtheilungen ge-
schaffen, z. B. Leichtmetalle und Schwermetalle, Alkalimetalle und Erd-
metalle, ja man hat sogar aristokratische Elemente angenommen und

dieselben als edle Metalle bezeichnet, während das edelste aller Metalle, das Eisen, zu den unedlen Metallen gerechnet wurde.

Dass bei diesen Eintheilungen an logische Principien nicht gedacht wurde, bedarf wohl keines weiteren Beweises.

Bei der nachfolgenden Aufführung der Metalle und ihrer Verbindungen werden die einzelnen Metalle so auf einander folgen, wie dieses gewisse Uebereinstimmungen in ihrem chemischen und namentlich analytischen Verhalten erfordern. Sie werden dabei in Gruppen getheilt werden, die durch Zahlen bezeichnet sind, und denen, um die übrigen gebräuchlichen Bezeichnungen, da sie denn doch einmal historische Rechte besitzen, nicht zu vernachlässigen, die gebräuchliche Bezeichnungsweise beigefügt werden wird.

Ausser dem schon oben erwähnten allgemeinen Charakter der Metalle, wirkliche basische Oxyde zu bilden, können noch als allgemeine Eigenschaften derselben der metallische Glanz (wenn sie im cohärenten reinen Zustande sich befinden), die damit zusammenhängende Undurchsichtigkeit und die Fähigkeit, Elektricität und Wärme gut zu leiten, hervorgehoben werden.

Alle übrigen Eigenschaften, wie Farbe, specif. Gewicht, Härte, Geschmeidigkeit u. s. w. sind so different, dass allgemein Gültiges sich darüber nicht sagen lässt.

Auch das natürliche Vorkommen und die Darstellung sind im höchsten Grade verschieden.

Es werden hier nur die medicinisch oder pharmazeutisch wichtigen Metalle ausführlicher behandelt, die übrigen aber nur kurz berührt werden.

I. Gruppe. Alkalimetalle.

Ihre Oxyde, Schwefel-Verbindungen und kohlensauren Salze sind in Wasser löslich und besitzen alkalische Reaction. Auch die phosphorsauren Salze derselben sind löslich und sie werden daher weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, noch durch phosphorsaures Ammoniak gefällt.

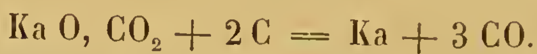
Kalium, K. = 39,2.

Das Kalium, franz. Potassium, wurde 1807 von Davy mittelst §. 337.
seiner grossen galvanischen Batterie zuerst dargestellt. Später zeigten Gay-Lussac und Thenard, dass man dasselbe auch, und zwar in

grösseren Mengen, durch Weissglühen von Eisen und Kalihydrat erhalt könne. Am ausgiebigsten aber für die Darstellung war die von Brunn entdeckte, der Hauptsache nach noch jetzt in Anwendung befindliche M thode. — In der neuesten Zeit hat Lindemann das Kalium aus schme zendem Cyankalium elektrolytisch dargestellt.

Das Kalium findet sich in der Form verschiedener Salze in alle 3 Naturreichen. Es geht aus dem Humus-Boden in reichlichen Menge in den Pflanzenorganismus über, weshalb es auch früher den Name Alkali vegetabile hatte, und von den Pflanzen und mit dem Wasser g langt es in den Thierorganismus, wo es insbesondere im Fleisch, in de Blutkörperchen und manchen anderen Theilen verhältnissmässig reich lich angetroffen wird.

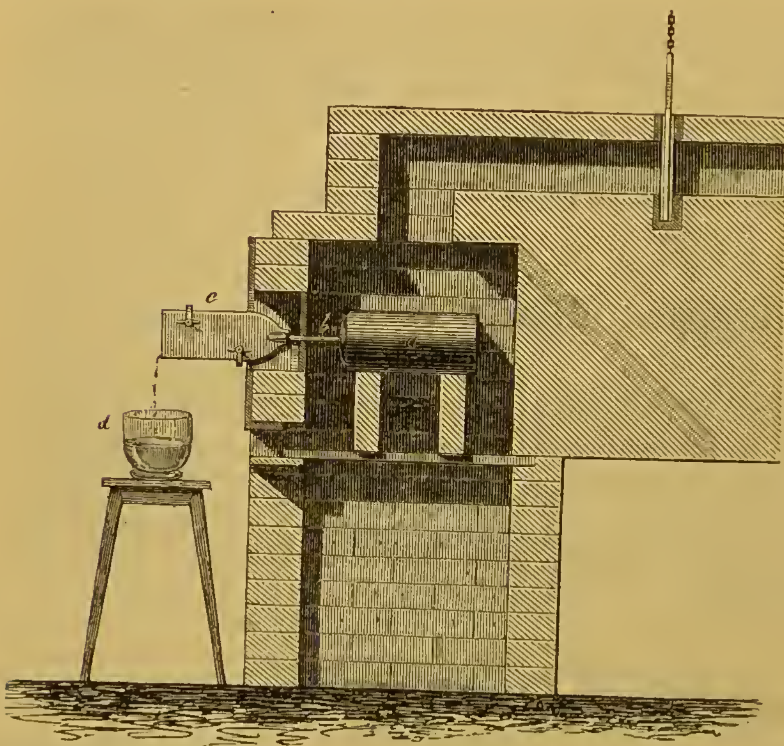
Dargestellt wird das Kalium meistens aus dem kohlensauren Ka durch heftiges Glühen mit Kohle, wobei es sich verflüchtigt und übe destillirt.



$$Ka\,O,\ CO_2 + 2\,C = Ka + 3\,CO.$$

Bei dieser Darstellung ist eine möglichst innige Mischung des kohle sauren Kali's mit der Kohle ein Haupterforderniss. Diese wird erzielt durc Verkohlung von Weinstein (saurem weinsaurem Kali) in bedeckten Tie geln. Dieser wird dabei zu einem sehr innigen Gemisch von kohlen saurem Kali und Kohle, welches dann, gemengt mit gröberer Holzkohle in schmiedeeiserne Flaschen (Quecksil berkrügen) mit eine angeschraubten eiser nen Stück Flintenlau in einem sehr gut zie henden Ofen erhitz wird. Die Dämpfe de überdestillirenden Ka lium werden in eine durch Eis kühl erhal tenen, mit Steinöl ge füllten Vorlage aufge fangen und die Ver stopfung des Flinten laufes durch eine be wegliche eiserne Stange verhütet.

Fig. 62.



Kalium-Ofen.

Der ganze Ofen mit eiserner Flasche und kupferner Vorlage erhellt aus der Zeichnung Fig. 62.

Da bei dieser Darstellung dem überdestillirten Kalium viel Kohle mechanisch anhängt, so wird es in Leinwandbeuteln gesammelt, unter Steinöl auf + 60—70° erhitzt, wobei es schmilzt, und nun durch die Leinwand hindurchgepresst. Es sammelt sich in reinen metallglänzenden Kugeln am Boden des Gefässes an. — Man bewahrt es unter Steinöl auf.

Das Kalium ist ein silberweisses, stark glänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches, in der Kälte aber spröd werdendes Metall. Es schmilzt bei + 55 und wird beim Erkalten krystallinisch. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 0,865 und schwimmt daher auf Wasser. Es zerlegt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Bindung des Sauerstoffs, mit welchem es sich dabei so erhitzt, dass es an der Luft anfängt mit violetter Flamme zu brennen. — Auch durch den Sauerstoff der Luft wird es schnell oxydirt, wodurch es seinen Metallglanz verliert und sich mit einer bläulich-grauen Rinde (Suboxyd?) überzieht. — Wie schon aus der Gewinnung erhellt, ist es bei hohen Temperaturen flüchtig. Sein Dampf ist grün gefärbt.

Das Kalium vermag den meisten übrigen Stoffen bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur Sauerstoff zu entziehen und dieselben zu reduciren. So entzieht z. B. das Kalium der Kohlensäure und dem Kohlenoxydgase bei Rothglühhitze den Sauerstoff. Umgekehrt aber reduciren diese wieder, bei Weissglühhitze und im Ueberschuss angewendet, ebenso wie auch Eisen, das Kaliumoxyd aus dem kohlensauren Kali oder dem Kalihydrat. Diese Reduction wird durch die Flüchtigkeit des Kaliums ermöglicht. —

In überschüssigem Sauerstoff erhitzt, wird das Kalium in ein Hyperoxyd ($Ka\,O_3$) von gelber Farbe verwandelt, welches mit Wasser sich in Kaliumoxydhydrat und Sauerstoff zersetzt, schweflige Säure in Schwefelsäure, phosphorige Säure in Phosphorsäure umwandelt u. s. w. —

In Chlorgas gebracht, entzündet sich das Kalium, indem es sich mit dem Chlor verbindet.

Ebenso verbindet es sich mit Schwefel, Phosphor, Arsen unmittelbar, wenn es mit den Dämpfen derselben in Berührung kommt. Auch mit Wasserstoff soll es in geschmolzenem Zustande eine Verbindung eingehen.

Dagegen ist es ohne Einwirkung auf Stickstoff, Bor, Silicium und Kohle.

Schmelzendes Kalium zerlegt trockenes Ammoniakgas, indem Wasserstoff frei wird und Kaliumamid ($Ka\,NH_2$) entsteht. Letzteres zerfällt mit Wasser in Kaliumoxydhydrat und Ammoniak.

Verbindungen des Kalium mit Sauerstoff.

Nebst den beiden schon genannten Verbindungen, dem Suboxyd un Hyperoxyd, die wenig gekannt sind und bis jetzt auch nur wenig In teresse darbieten, ist noch das Kaliumoxyd KO zu erwähnen. Auc dieses durch Zusammenschmelzen von Kalium mit Kaliumoxydhydra nach gleichen Aequivalenten darstellbare Präparat ist im reinen Zu stande nur wenig gekannt, und nur in zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrbar.

§. 338. Eine medicinisch und pharmazeutisch sehr wichtige Verbindung i dagegen das Kaliumoxydhydrat, Aetzkali, Lapis causticus chiru gorum, Kalihydrat, Kali causticum, Hydras kalicus u. s. w. genann

$$KO, HO = \begin{array}{r} 83{,}96\ KO \\ 16{,}04\ HO. \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Dieser Körper wird erhalten durch Zersetzung von kohlensaure Kali mit Kalkhydrat.



$$KO, CO_2 + CaO, HO = CaO, CO_2 + KO, HO.$$

Man löst zu diesem Behufe in einem reinen eisernen Kessel 1 The kohlensaures Kali in 10—12 Theilen Wasser auf und setzt der kochen den Lösung allmählig in kleinen Portionen so lange gebrannten, m Wasser zu einem gleichförmigen Brei angerührten, thonerdefreien Kal zu, bis eine Probe der klar abgehobenen Flüssigkeit, in Salzsäure ge gossen, kein Aufbrausen mehr hervorruft. Ist dieser Punkt erreicht, s nimmt man das Gefäss vom Feuer und giesst den Inhalt in vorher er wärmte verschliessbare Gefässe von Steinzeug oder Glas und lässt dari ruhig absetzen. Nach 12 Stunden hebt man die klare Lauge mittels eines Hebers ab und bringt dieselbe, falls man reine Materialien, d. h reines kohlensaures Kali, dazu verwendet hatte, und man die Lösung nu als solche (Liquor Kali caust.) verwenden will, in Gläser, die mit gu passenden Glasstöpseln verschliessbar sind. — Sollte aber das verwen dete kohlensaure Kali nicht frei von schwefelsaurem Kali gewesen sein oder man das Kalihydrat im festen Zustande verwenden wollen, so dampf man die klar abgezogene Lauge und den etwa durch Spitzbeutel colirten Bodensatz bei möglichst abgehaltener Kohlensäure bis zu einem specif Gewichte von 1,35 ab, und lässt die so concentrirte Lauge mehrere Tage in einem geschlossenen Gefässe bei niedriger Temperatur stehen. Sind auf diese Weise etwa vorhanden gewesenes schwefelsaures Kali und Chlorkalium grösstentheils auskrystallisirt, so giesst man die Flüssigkeit von denselben ab und dampft sie zur Darstellung des festen Aetzkali, am besten in silbernen Schaalen, soweit ein, bis dieselbe anfängt weisse dicke Dämpfe auszustossen. Man giesst sie alsdann entweder in ein

kaltes Metallgefäss aus, oder schöpft sie mittelst eines silbernen Löffels in die Lapis-Form.

Alsbald nach dem Erstarren muss das Präparat in gut verschliessbare Gläser eingefüllt werden.

Um ein unreines Präparat, wie dieses meistens das käufliche ist, zu reinigen, kann man es mit starkem Weingeist bei gelinder Wärme lösen, wobei schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kieselsaures Kali und kohlensaures Kali, letzteres meistens als ölige Schicht auf dem Boden des Gefässes, ungelöst bleiben. Man destillirt dann von der klaren Lösung den Alkohol ab, dampft schliesslich wie oben ein und schmilzt, wobei das etwa bräunlich gewordene Präparat wieder weiss wird.

Absolut von Kohlensäure frei kann es nur als Lösung bleiben, wenn es schliesslich noch einmal mit etwas Kalkmilch gekocht und dann alsbald in gut verschliessbare Gefässe übergefüllt wird. Doch darf bei dem letzteren Verfahren die Lösung nicht zu concentrirt sein, indem nur verdünnte Lösungen von kohlensaurem Kali durch Kalkhydrat, umgekehrt aber concentrirte Lösungen von Kalihydrat durch kohlensauren Kalk zerlegt werden.

Das Kalihydrat lässt sich auch mit 5 Aequiv. Wasser in Verbindung krystallisirt erhalten, wenn concentrirte Lösungen desselben einer niedern Temperatur ausgesetzt werden. Es bilden sich vierseitige Tafeln und Oktaeder, deren rationelle Formel KO, HO + 4 aq. ist.

Um eine absolut thonerdefreie Kalilösung für manche analytische Zwecke zu erhalten, kann man auch schwefelsaures Kali mit reinem Barythydrat zersetzen. (16 Theile BaO HO mit 9 Thl. KaO, SO_3.) Wendet man einen ganz geringen Ueberschuss von Barythydrat an, so wird dieser während des Abdampfens durch die Kohlensäure der Luft ausgeschieden.

Das trockne Präparat, der Lapis causticus oder Kali caust. in baculis, bildet weisse, an der Luft feucht werdende und durch Wasser- und Kohlensäure-Anziehung zerfliessende (Lixivium Kali caust.) Stängelchen von ätzender Wirkung auf thierische und vegetabilische Stoffe. Es ist, wie aus dem oben Gesagten erhellt, in Wasser und Weingeist leicht löslich, schmelzbar und enthält 16 Procente Hydratwasser.

Die officinelle Lösung desselben, Liquor Kali caust., eine wasserhelle oder nur ganz schwach gelbliche Flüssigkeit, soll ein specif. Gewicht von 1,33 haben. Bei längerer Aufbewahrung löst sie aus dem Glase allmählig etwas Kieselsäure auf.

Die Vorschriften der Pharmakopöen stimmen im Allgemeinen mit der oben angegebenen überein und schreiben meistens zur Darstellung gereinigtes kohlensaures Kali vor. Nur die östreich. Pharmakopöe lässt das Kalihydrat aus der käuflichen Potasche darstellen und die concentrirte Lauge durch Kaltstellen und Auskrystallisiren der Salze reinigen. Die sächsische giebt zu wenig Wasser und zu viel Kalkhydrat an.

Die Prüfung des Lapis caust. und des Liquor hat sich hauptsächlich zu er-strecken auf Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Kohlensäure und Kieselsäure; ferner auf Thonerde, Eisen, Blei, Kupfer und Zink. (Man vergleiche deshalb die Reactionen dieser Stoffe.)

Zur Prüfung der Stärke einer Kalilauge kann, im Falle sie rein von Salzen ist, das specif. Gewicht dienen, welchem ebenso, wie früher bei den Säuren gezeigt wurde, ein bestimmter Procentgehalt entspricht, z. B.

Sp. G.	1,68	= 31,2 %	Kali
„	1,36	= 29,4 „	„
„	1,23	= 19,5 „	„
„	1,15	= 13,0 „	„
„	1,11	= 9,5 „	„
„	1,06	= 4,7 „	„

Salze.

§. 339. 1. Neutrales kohlensaures Kali, Kali carbonicum, Carbonas Kalii, $KO, CO_2 = \begin{array}{l} 68{,}16\ KO \\ \underline{31{,}84\ CO_2} \\ 100{,}00. \end{array}$

Dieses Salz findet sich in der Mutterlauge mancher Mineralwässer; es entsteht beim Verbrennen vegetabilischer Substanzen, wo es dann den Hauptbestandtheil der Asche ausmacht; es bildet sich beim Glühen der organisch-sauren Kalisalze, z. B. des Weinsteins, kleesauren Kali's u. s. w.

Man hat in der Medicin, Pharmazie und Technik dreierlei Sorten von neutralem kohlensaurem Kali.

a) Potasche, Cineres clavellati, Kali carbon. crudum. Diese wird durch Auslaugen der gewöhnlichen Asche, in welcher sich nebst dem kohlensauren Kali noch Chlorkalium, schwefelsaures, phosphorsaures und kieselsaures Kali, ferner Kalk, Magnesia und Eisensalze neben unverbrannten Kohlentheilen befinden, erhalten. In der Auflösung, die so lange mit neuer Asche zusammengebracht wird, bis ein Ei in der Lauge schwimmt, befinden sich hauptsächlich nur die obengenannten Kalisalze. Nachdem die Lauge längere Zeit der Luft ausgesetzt worden ist, wodurch ein grosser Theil des gelösten kieselsauren Kali's unter Abscheidung der Kieselsäure durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird, wird dieselbe in eisernen Pfannen unter fortwährendem Rühren abgedampft. (Rohe Potasche.) Schliesslich wird dieselbe in einem Calcinirofen so lange geglüht, bis die anfänglich schwarze Farbe in eine weisse oder bläuliche übergegangen ist. (Calcinirte Potasche.)

Auch aus Weintrestern, Runkelrübensyrup (nachdem er vorher zur Weingeistgewinnung gegohren hat und destillirt wurde), aus dem Chlorkalium des Meerwassers durch Umwandlung in schwefelsaures Kali und

Glühen dieses letzteren mit kohlensaurem Kalk und Kohle hat man in neuerer Zeit Potasche bereitet. Sämmtliche Potaschesorten sind mit andern Salzen, namentlich schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und etwas kohlensaurem Natron gemengt und enthalten zwischen 60 und 90 pCt. kohlensaures Kali.

Die in der Pharmazie angewendete Potasche soll nicht unter 70% enthalten. (Preuss. Pharmakop.) Die Prüfung siehe weiter unten bei dem analyt. Verhalten.

b) Kali carbonic. depuratum der Pharmakopöen wird durch Reinigung der Potasche von schwefelsaurem Kali, Chlorkalium u. s. w. dargestellt.

Die Cineres clavellati werden mit destillirtem oder Brunnenwasser übergossen, erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird bis zur Bildung einer Salzhaut in einer eisernen Pfanne eingedampft, dann mehrere Tage an einen kühlen Ort zum Auskrystallisiren des schwefelsauren Kali's u. s. w. bei Seite gestellt. Nach abermaligem Filtriren dampft man die Lauge in einer silbernen Schaale oder blanken eisernen Pfanne zur Trockne ein und verwahrt sie gegen Feuchtigkeit in einem gut verschlossenen Gefäss.

Es sei ein vollkommen weisses, an feuchter Luft zerfliessendes, in seinem gleichen Gewichte Wasser von gewöhnlicher Temperatur vollkommen lösliches Pulver, in welchem keine Schwefelsäure und nur wenig Chlor und Kieselsäure vorhanden sein darf.

c) Kali carbonic. e Tartaro, Sal Tartari, Kali carb. purum. Dieses Präparat erhält man durch Glühen von gereinigtem Weinstein (saurem weinsaurem Kali), der als schwer lösliches Salz schon an und für sich ziemlich rein erhalten wird. Er geht, wie schon oben beim Kalium erwähnt wurde, beim Glühen in ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle über. Man kann demselben, wie dieses von einigen Pharmakopöen, z. B. der preuss., bair. u. s. w., vorgeschrieben wird, die Hälfte seines Gewichtes an gereinigtem Salpeter zusetzen, der dann beim Glühen mit Weinstein gleichfalls zu kohlensaurem Kali wird. Man kann dieses Gemenge, welches man konisch in einer eisernen Pfanne aufschichtet, an der Spitze mit einer glühenden Kohle entzünden, worauf sich die Entzündung und Zersetzung durch die ganze Masse fortsetzt.

Bei diesem Verfahren wird die Bildung von Cyankalium am besten vermieden, doch kann das Präparat salpetrigsaures Kali enthalten. Nach dem Erkalten wird die Masse mit etwa dem halben Gewichte destillirten Wassers übergossen, umgerührt und nach einiger Zeit filtrirt. Das klare Filtrat wird dann wie oben eingedampft und aufbewahrt.

Anstatt des Weinsteins verwendet man in neuerer Zeit auch öfter das schwer lösliche, daher durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhaltende saure kleesaure Kali, welches nach dem Glühen ein fast reines

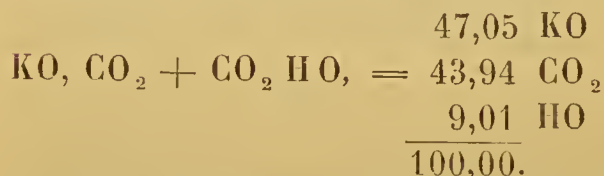
kohlensaures Kali liefert, wenn es in destillirtem Wasser gelöst und in einer Silberschaale zur Trockne verdampft wird.

Das so erhaltene trockne Salz enthält in der Regel noch 12—15 % Wasser; es zieht an feuchter Luft noch mehr desselben an, wobei es zerfliesst (Oleum Tartari per deliquium); es löst sich fast in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers; etwas mehr in warmem. Aus einer warm gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten nach längerem Stehen Krystalle aus von der Formel $KO, CO_2 + 2$ aq. $= 20$ % Wasser. In starkem Weingeist ist es unlöslich. In starker Glühhitze schmilzt es und verflüchtigt sich ohne Zersetzung.

Eine wässrige Auflösung desselben von 1,32 spec. Gewicht, die man erhält, wenn 1 Theil Kali carb. depur. in 2 Theilen Wasser gelöst wird, führt den Namen Liquor Kali carbonici und ist officinell.

Das zum medicin. Gebrauche bestimmte Salz darf kein Cyankalium enthalten. Man prüft die Lösung desselben durch einige Tropfen Eisenvitriollösung, Erwärmen und Zusatz von soviel verdünnter Salzsäure, bis der Niederschlag sich vollkommen gelöst hat. Ist Cyankalium vorhanden, so erscheint die Flüssigkeit grün oder blau gefärbt. — Das Cyankalium entsteht meistens aus ungereinigtem Weinstein.

§. 340. 2. Doppeltkohlensaures Kali, saures kohlens. Kali, Kali carb. acidulum s. bicarbonicum, Bicarbonas Kalii. —



$$KO, CO_2 + CO_2\,HO, = \begin{array}{rl} 47{,}05 & KO \\ 43{,}94 & CO_2 \\ 9{,}01 & HO \\ \hline 100{,}00. & \end{array}$$

Es kommt neben doppelt kohlensaurem Natron in den sogenannten alkalischen Säuerlingen vor.

Man stellt es künstlich dar, indem durch eine mässig concentrirte Lösung des Kali carbon. purum oder durch feuchtes kohlensaures Kali, z. B. durch verkohlten, dann mit Wasser angefeuchteten Weinstein, Kohlensäure geleitet wird. Man benutzt hiezu nicht selten die bei der Gährung des Mostes oder der Branntweinmaische sich entwickelnde Kohlensäure und lässt in beiden Fällen die Kohlensäure so lange auf das neutrale Salz wirken, bis eine kalt bereitete Lösung desselben schwefelsaure Magnesia nicht mehr fällt.

Bei kleineren Quantitäten kann man sich auch des kohlensauren Ammoniaks bedienen, von dem 1 Theil 2 Theile neutrales kohlensaures Kali, in 6 Theilen Wasser gelöst, in doppeltkohlensaures Salz umwandelt.

Stets wird man bei der Darstellung des Präparates im krystallisirten Zustande darauf zu achten haben, die Lösung nicht bei Siedhitze, sondern bei möglichst niedriger Temperatur (30—40° C.) zu verdunsten, um nicht das aufgenommene zweite Aequivalent der Kohlensäure auszutreiben. Durch Kühlstellen wird die Krystallisation befördert.

Durchsichtige, an feuchter Luft nicht zerfliessende tafelförmige

Krystalle, in 4 Theilen kalten, in $2^1/_2$ bis 3 Theilen erwärmten (40—80°) Wassers löslich. Ueber 80° erwärmt, verliert das Salz Kohlensäure. Es besitzt eine schwach alkalische Reaction. In Alkohol ist das Salz fast absolut unlöslich.

Zur Prüfung auf einen Gehalt an neutralem kohlensaurem Kali dient schwefelsaure Magnesia, welche bei Anwesenheit des letzteren gefällt wird, oder Quecksilberchlorid, welches dadurch nicht rein weiss, sondern rothgelb niedergeschlagen wird.

3. Unterchlorigsaures Kali, Eau de Javelle, KO, ClO, §. 341.
bildet sich neben Chlorkalium, wenn in eine kalt gehaltene verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali Chlorgas so lange geleitet wird, als es noch absorbirt wird.



$$2\,(KO,\,CO_2) + 2\,Cl = KO,\,ClO + KCl + 2\,CO_2.$$

Sehr stark bleichende und oxydirende, farblose, nach Chlor riechende Flüssigkeit.

4. Chlorsaures Kali, Kali chlorinicum s. oxymuriaticum, §. 342.
Kali muriaticum oxygenatum, $KO,\,ClO_5$, $= \begin{array}{r} 38{,}44\ KO \\ 61{,}56\ ClO_5 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Dieses Salz wird im Grossen dargestellt, indem man in ein mit Wasser angerührtes, bis 50° C. erwärmtes Gemenge von einem Aequivalent kohlensaurem Kali und 6 Aequivalenten Kalkhydrat Chlorgas bis zur Sättigung einleitet, kocht, filtrirt und zur Krystallisation verdampft, wobei das entstandene Chlorkalium in der Mutterlauge bleibt. Billiger noch erhält man es, wenn anstatt kohlensauren Kali's Chlorkalium genommen wird.



$$6\,CaO,\,HO + KaCl + 6\,Cl = 6\,CaCl + KOClO_5 + 6\,HO.$$

Farblose, glänzende, wasserfreie Krystallblättchen, oder weisse rhombische Tafeln, in 16 bis 17 Theilen kalten und in nicht ganz 2 Theilen kochenden Wassers löslich. Detonirt beim Zusammenreiben mit Schwefel oder Phosphor, sowie beim Zusammenkommen mit concentrirter Schwefelsäure, in letzterem Falle unter Bildung von Ueberchlorsäure und Unterchlorsäure (vergl. §. 173). Beim Erhitzen bis 400° schmilzt das Salz, entwickelt Sauerstoff, wird anfänglich zu überchlorsaurem Kali, schliesslich aber zu Chlorkalium. — Es wird hauptsächlich in der Feuerwerkerei, sowie zu manchen chemischen Operationen verwendet, wo es namentlich durch seine Zersetzung mit Salzsäure und die dadurch entstehende Chlorquelle (vergl. §§. 176 und 256 S. 217) nützlich wird.

Behufs seiner Anwendung in letzteren Fällen ist zu bemerken, dass das im Handel vorkommende Salz häufig bleihaltig ist; ferner kann es Chlormetalle, schwefelsaure Salze und Salpeter enthalten. — Das Blei erkennt man durch Schwefelwasserstoff, Chlor und Schwefelsäure nach

§§. 181 und 222, und Salpeter bleibt beim Umkrystallisiren in d
Mutterlauge, wo er sich durch seine Krystallform verräth.

§. 343. 5. Ueberchlorsaures Kali, Kali hyperchlorinicum, K(
$Cl\,O_7 = \begin{array}{r} 34{,}00\ KO \\ 66{,}00\ Cl\,O_7 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, entsteht, wenn das vorige Salz bis zum Teig
werden geschmolzen und der Rückstand mit kochendem Wasser ausge
zogen wird. Aus der kochend filtrirten Lösung schiesst es in kleine
glänzenden Krystallen an, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sin
100 Theile Wasser von 10° lösen etwa 1½ Theil des Salzes. Gibt bei
Glühen reichlich Sauerstoff. Mit Schwefelsäure zerlegt es sich ohne De
tonation in schwefelsaures Kali und freie Ueberchlorsäure.

§. 344. 6. Jodsaures Kali existirt in 3 Verhältnissen:

a) einfach jodsaures Kali — KO, JO_5,
b) zweifach - - — $KO, 2\,JO_5 + HO$
c) dreifach - - — $KO, 3\,JO_5 + 2\,HO$.

Das einfach jodsaure Kali entsteht als Nebenproduct bei de
Darstellung des Jodkalium durch Kochen von Kalilauge mit Jod (verg
§. 195); vermöge seiner Schwerlöslichkeit lässt es sich von dem Jod
kalium leicht trennen. In grösserer Menge erhält man es, wenn ein
Auflösung von Jodkalium in Wasser mit Kalkhydrat versetzt und hier
auf Chlorgas eingeleitet wird.



$$Ka\,J + 6\,Ca\,O, HO + 6\,Cl = Ka\,O, JO_5 + 6\,Ca\,Cl + 6\,HO.$$

Kleine, dem regulären System angehörige, wasserfreie Krystalle; be
10° in 15 Theilen, bei 69° in 3,6 Theilen Wasser löslich. In Wein
geist unlöslich.

Das zweifach jodsaure Kali entsteht, wenn zu einer heisse
Auflösung des vorigen noch ein Aequiv. Jodsäure gesetzt wird. Tri
morphes Salz (nach Marignac), löslich in 75 Theilen Wasser vo
15° C., bildet mit Chlorkalium eine rhombisch krystallisirende Doppel
verbindung.

Das dreifach saure Salz krystallisirt aus einer heiss gesättigte
Lösung des neutralen durch Zumischen von Salpetersäure. Triklino-
metrische Krystalle, in 25 Theilen Wasser löslich.

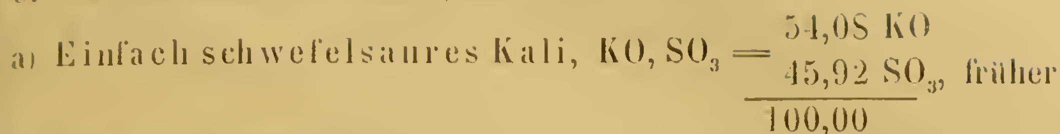
§. 345. 7. Ueberjodsaures Kali, KO, JO_7, entsteht durch Einleiten von
Chlorgas in eine mit Aetzkali versetzte Lösung von jodsaurem Kali.

Wasserfreie, prismatische, in Wasser wenig lösliche, sauer reagirende
Krystalle.

§. 346. 8. Bromsaures Kali, $KO, Br\,O_5$, kann in ähnlicher Weise wie
das jodsaure Kali dargestellt werden.

Kleine Schüppchen oder 6seitige Tafeln; bei 15° C. in 15 Theilen
Wasser, nicht aber in Weingeist löslich.

9. Schwefelsaures Kali, Kali sulfuricum. §. 347.

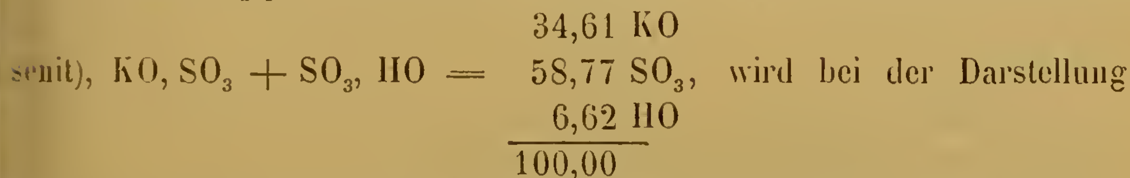


a) Einfach schwefelsaures Kali, $KO, SO_3 = \begin{array}{r} 54{,}08\ KO \\ 45{,}92\ SO_3 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, früher unter den Namen Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum, Sal polychrestum bekannt. Natürlich als Glaserit. Dieses Salz wird sehr häufig als Nebenproduct bei anderen chemischen Operationen, z. B. der Salpetersäure-Darstellung u. s. w., gewonnen. Es entsteht fast immer, wenn gleiche oder nahezu gleiche Aequivalente Kali und Schwefelsäure sich in einer Flüssigkeit treffen, und scheidet sich dann beim Abdampfen oder auf Alkoholzusatz aus.

Das krystallisirte Salz ist dimorph; es bildet einfache oder doppelte rhombische Pyramiden, oder zusammengewachsene hexagonale Prismen von grosser Härte; es ist wasserfrei, luftbeständig, von salzig bitterem Geschmack, in 12 Theilen kalten und 4 Theilen kochenden Wassers löslich, unlöslich in Weingeist. Das Pulver der Krystalle ist so hart und rauh, dass es empfindliche Theile mechanisch verletzen kann. Zum innerlichen Gebrauch muss es deshalb aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt werden.

Zum medicinischen Gebrauch muss das Kali sulfur. crudum s. venale, welches schwefelsaures Natron, Chlorkalium, Zink, Eisen, Kupfer, ja selbst Arsen enthalten kann, aufgelöst, ein Theil der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure, ferner mit Ammoniak und Schwefelammonium geprüft, und, falls keine Reaction entsteht, durch Umkrystallisiren das Salz gereinigt werden. Die Mutterlauge enthält dann die Verunreinigungen. Ein mit obigen Metallen verunreinigtes Salz lohnt in der Regel die Reinigungskosten nicht, ist daher von vorn herein zu verwerfen.

b) Das doppeltschwefelsaure Kali, Kali bisulfuricum (Mi- §. 348.



senit), $KO, SO_3 + SO_3, HO = \begin{array}{r} 34{,}61\ KO \\ 58{,}77\ SO_3 \\ 6{,}62\ HO \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, wird bei der Darstellung der reinen Salpetersäure als Nebenproduct erhalten, kann aber auch aus dem neutralen Salz durch Abdampfen mit einem weiteren Aequivalent Schwefelsäure erhalten werden. Es ist weit löslicher als das neutrale und kann aus concentrirten Lösungen in rhomboedrischen Krystallen erhalten werden. Es schmilzt bei + 197° C. und scheidet beim Kochen und Erkalten verdünnter Lösungen neutrales Salz ab. Dieselbe Zerlegung bewirkt Alkohol. Bei höheren Temperaturen entweicht Schwefelsäure, die sich dabei theilweise zersetzt. Dieses Salz dient namentlich zum Aufschliessen mancher in Säuren schwer löslicher Verbindungen der Thonerde, des Titans u. s. w.

Wasserfrei, von der Formel $KO, 2 SO_3$ erhält man es beim rasch Eindampfen mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Aequiv. Schwefelsäure. Es bildet dann pr matische Nadeln, die bei $+ 210^0$ schmelzen. Wird durch viel Wass zerlegt.

Ausser diesen beiden Salzen scheinen noch einige intermediäre V bindungen zu existiren.

Die übrigen Säuren des Schwefels bilden mit Kali keine besond wichtigen Verbindungen.

10. Selensaures Kali, KO, SeO_3, ist mit dem schwefelsaur Salze isomorph. —

§. 349. 11. Phosphorsaures Kali. Kali phosphoricum.

Die sämmtlichen bei der Phosphorsäure beschriebenen Modification können mit dem Kali sich verbinden und damit verschiedene Reihen v Salzen bilden. Unter diesen soll nur das dreibasisch phosphorsaure K hier kurz berührt werden. Es kann

a) mit 3 Aequiv. Kali $= 3 KO, PO_5$, oder
b) mit 2 Aequiv. Kali und 1 Aequiv. Wasser $= 2 KO, HO, PO_5$, od
c) mit 1 „ „ und 2 „ „ $= KO, 2 HO, PO_5$

erhalten werden.

Die beiden letzteren kommen im Thierkörper, und zwar erster im Blute, letzteres im Fleisch und Harn, vor. —

Das Salz *b* wird erhalten durch Sättigung von dreibasischer Pho phorsäure mit kohlensaurem Kali. Es ist leicht in Wasser löslich u nur schwierig krystallisirbar. Versetzt man seine Lösung mit so v freier Phosphorsäure, bis dieselbe anfängt schwach sauer zu reagire und dampft zur Krystallisation ein, so erhält man das Salz *c* in zien lich grossen regelmässigen Krystallen des quadratischen Systems. —

§. 350. 12. Arsensaures Kali bildet gleich dem phosphorsauren Ka mit dem es isomorph ist, 3 verschiedene, den vorigen ganz entsprechen Verbindungen.

13. Arsenigsaures Kali, Kali arsenicosum (Bestandtheil d Fowlerschen Solution) kann erhalten werden:

a) als KO, AsO_3, unkrystallisirbar;
b) als $2 KO, AsO_3$, ebenfalls nicht krystallisirbar; zerfliesslich;
c) als $KO, 2 AsO_3 + 2 HO$, krystallisirbar.

Alle 3 Arten werden durch Zusatz von Weingeist zu ihren wäss rigen Lösungen zur Ausscheidung gebracht. —

14. Mit telluriger oder Tellursäure bildet das Kali neutral und saure Verbindungen.

§. 351. 15. Mit Borsäure bildet das Kali ein durch Zusammenschmelze beider darstellbares, zerfliessliches, aber nur schwer in Krystallen zu er haltendes neutrales Salz KO, BO_3. Leicht dagegen ist das doppelt

orsaure Kali, $KO, 2\ BO_3$, durch Zusatz von 1 Aequiv. Borsäure zum
origen beim Abdampfen krystallisirt zu erhalten. Es bildet rectanguläre risinen mit 8 Aequiv. HO, oder reguläre Prismen mit 5 HO.

Auch $KO, 3\ BO_3 + 8\ HO$ und $KO, 6\ BO_3 + 10\ HO$ hat man dargestellt.

16. Mit Kieselsäure kann sich das Kali in sehr vielen Verhält- §. 352.
issen verbinden, die aber vielleicht nur intermediäre Verbindungen einiger uren und basischen Salze sind. — Die bekanntesten und wichtigsten eser Verbindungen sind:

a) Das Wasserglas, welches entweder durch Zusammenschmelzen n 10 Theilen kohlensaurem Kali, 15 Theilen feinem Quarzsand und Theil Kohlenpulver, oder auch nach Liebig's neueren Angaben durch chen von manchen natürlich vorkommenden Kieselsäurehydraten, z. B. fusorien-Erde, mit Kalihydrat erhalten wird. Es löst sich in 5 Theilen ochenden Wassers auf und gibt ein lösliches Glas, mit welchem Holz, tein, Leinwand, Tapeten, Gyps (Anwendung zur Stereochromie) u. s. w. berzogen werden können. Verdünnte Lösungen werden durch Kohlenäure unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt.

b) Kieselfeuchtigkeit hat man eine durch Zusammenschmelzen on 5 Theilen kohlensaurem Kali mit 1 Theil Kieselsäure entstehende morphe, zerfliessliche, mit Wasser eine syrupdicke Auflösung gebende lasse genannt, die, mit Säuren zusammengebracht, gallertartige Kieseläure abscheidet.

Das kieselsaure Kali macht einen Bestandtheil vieler Mineralien, so amentlich des Feldspaths u. s. w. aus; es ist ferner in vielen Glasorten neben kieselsaurem Kalk und Natron enthalten. —

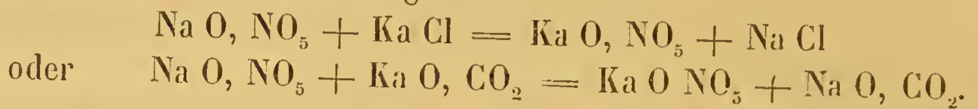
17. Salpetersaures Kali, Salpeter, Kali nitricum, Nitrum, §. 353.

$$KO, NO_5 = \begin{array}{r} 46{,}56\ KO \\ \underline{53{,}44\ NO_5.} \\ 100{,}00. \end{array}$$

Ueber die Bildung der Salpetersäure ist schon früher (S. 257) geprochen worden. Gewöhnlich erhält man durch Auslaugen der die salletersauren Salze enthaltenden Erde, z. B. bei den Salpeterplantagen u. s. w., salpetersauren Kalk und Magnesia in der Rohlauge. Durch Zuatz von Potasche werden diese in salpetersaures Kali und kohlensaure, n Wasser unlösliche Erden umgewandelt. Die so „gebrochene" Lauge wird hierauf eingedampft, wobei die schwerlöslichen Theile, Gyps u. s. w., sich zuerst abscheiden. Während der weiteren Verdunstung kommen in der Wärme Chlornatrium und Chlorkalium zum krystallisiren. Diese werden durch in die Lauge gehängte flache, siebförmige Gefässe gesammelt, und wenn endlich die Lauge soweit eingedampft ist, dass eine herausgenommene Probe alsbald nach dem Erkalten

erstarrt, so wird sie nach kurzer Ruhe, wobei sich suspendirte Th
absetzen, in die Krystallisationsgefässe abgelassen. Der hier anschiessen
meist gelb gefärbte Rohsalpeter wird hierauf in so viel kochend
Wasser gelöst, dass das noch beigemengte Kochsalz grösstentheils
gelöst bleibt, die erhaltene Auflösung durch Sieden mit Eiweiss gek
und dann unter fortwährendem Rühren abermals eingedampft, und z
diesmal so weit, dass der Salpeter nicht erst beim Erkalten, sond
schon in der Wärme sich ausscheidet. Man erhält ihn dadurch in klei
und viel reineren Krystallen, ohne Hohlräume mit Mutterlauge, gena
Salpetermehl. Dieses Salpetermehl lässt man in siebartigen Fäss
abtropfen und laugt es schliesslich noch zur Verdrängung der Mutt
lauge mit einer gesättigten Lösung von reinem Salpeter aus.

In der neuesten Zeit hat man auch angefangen das in grosser Me
natürlich vorkommende salpetersaure Natron (Chilisalpeter) durch P
asche oder Chlorkalium in concentrirten Lösungen partiell zu zerset
und salpetersaures Kali zu gewinnen.



$$Na\,O,\,NO_5 + Ka\,Cl = Ka\,O,\,NO_5 + Na\,Cl$$

oder $$Na\,O,\,NO_5 + Ka\,O,\,CO_2 = Ka\,O\,NO_5 + Na\,O,\,CO_2.$$

Zum medicinischen Gebrauch muss der käufliche Salpeter (Nitrum crudum) n
einmal umkrystallisirt und gereinigt werden. Dieses geschieht entweder einfach
durch, dass man ihn aus heisser gesättigter Lösung noch einmal krystallisiren lä
(preuss. und östr. Pharmakopöe), oder indem man die Lösung vorher noch ein
mit reinem kohlensaurem Kali versetzt, so lange dadurch noch Trübung und Nied
schlag bewirkt wird, dann abermal bis zur Krystallmehlbildung eindampft, umrü
und dann filtrirt und auswäscht (bair. und sächs. Pharmakopöe).

Das so gereinigte Präparat heisst nun Kali nitricum depuratum o
Nitrum depur. und muss frei von Kalk, Magnesia, Natron, Chlor und Schwef
säure, sowie von Metallsalzen sein. Wie man diese erkennt, ist bei den betreffend
Stoffen nachzusehen.

Unter dem Namen Nitrum tabulatum oder Sal prunellae war früher
geschmolzener und dann in Form kleiner runder Zeltchen gegossener Salpeter officin

Der reine Salpeter ist ein in langen, gestreiften, hohlen, 6seitig
Säulen oder dünnen Prismen des rhombischen Systems krystallisirend
wasserfreies Salz, welches aber bisweilen mechanisch Mutterlauge ei
schliesst. Er besitzt einen kühlenden, scharf bitterlichen Geschmac
löst sich unter Wärmeabsorption in 4 Theilen Wasser von 15° C. u
in ½ Theil kochendem Wasser. Er ist unlöslich in Weingeist. In d
Glühhitze schmilzt er, entwickelt Sauerstoff und wird zu salpetrigsaure
Kali, später zu einem Gemenge von salpetrigsaurem Kali und Kaliumoxy

Ausser seiner medicinischen Verwendung dient der Salpeter zur Da
stellung der Salpetersäure, wozu aber in neuerer Zeit im Grossen meh
das salpetersaure Natron verwendet wird; ferner zur Darstellung d
Schiesspulvers, gewöhnlich aus 75 Salpeter, 12,5 Kohle und 12,

chwefel bestehend; zur Darstellung des Knallpulvers aus 3 Salpeter, kohlensaurem Kali und 1 Schwefel; des Schmelzpulvers aus 3 Salpeter, 1 Sägespähne und 1 Schwefel. Ferner dient derselbe zur Feuererkerei und vermöge seiner antiseptischen Eigenschaften zur Conservation von Fleisch.

18. Salpetrigsaures Kali, KaO, NO_3, entsteht, wie oben erwähnt §. 354.
urde, beim Glühen des Salpeters, und zwar vortheilhafter, wenn demselben 2 Theile metallisches Blei beigemischt wurden. Man rührt dabei rtwährend mit einem eisernen Draht um, bis die Masse glüht. Die it Wasser behandelte Masse wird filtrirt und mit einem Strome von ohlensäure behandelt, um etwa gelöstes Blei niederzuschlagen. Zuletzt tzt man noch etwas Schwefelwasserstoffwasser zu, dampft ein und hmilzt. In 2 Theilen Wasser gelöst ist es ein sehr gutes Mittel, um obalt zu erkennen und zu fällen, und zwar als salpetrigsaures Kobaltydkali. Auch dient es mit etwas Salpetersäure gemischt zur Entckung von Jod.

Chemisch rein erhält man es durch Zersetzung von salpetrigsaurem lberoxyd mit Chlorkalium.

Im Wasser leicht lösliches, schwierig krystallisirendes, auch in Weinist lösliches Salz.

19. Chlorkalium, Kali muriaticum, Sal digestivum, §. 355.

$$Ka\,Cl = \begin{array}{r} 52{,}45\ K \\ 47{,}55\ Cl. \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Dieses Salz wird häufig als Nebenproduct bei anderen chemischen beiten erhalten und findet sich in der Natur meistens in Begleitung s Chlornatrium, doch stets in geringerer Menge, als dieses.

Es entsteht leicht aus kohlensaurem Kali, oder Aetzkali und Salzure, und schiesst aus der concentrirten Lösung in wasserfreien durchhtigen Würfeln, die oft prismenartig aneinander gereiht sind, an. Es in 3 Theilen Wasser von 15° C. und in nicht ganz einem Gewichtseil kochenden Wassers löslich. Löst sich in Wasser unter einer Temraturerniedrigung von 11,4° C. auf, weshalb es zu Kältemischungen hr dienlich ist. Ist auch in Weingeist löslich. Schmilzt und verumpft in höheren Temperaturen.

20. Bromkalium, Kalium bromatum s. hydrobromicum,

$$Ka\,Br = \begin{array}{r} 32{,}84\ K \\ 67{,}16\ Br. \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Es wird ganz analog, wie das nachfolgende Salz, erhalten. Wassereie Würfel, in Wasser und Weingeist löslich, von scharf salzigem Gehmack, schmelzbar und bei sehr hohen Temperaturen verdampfend.

§. 356. 21. Jodkalium, Kali hydrojodinicum, Kalium jodat

$$Ka\,J = \begin{array}{r} 23{,}56\ K \\ 76{,}44\ J. \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Dieses in der Asche verschiedener Seegewächse vorkommende dadurch in die sogenannte Varec-Soda übergehende Salz kann auf schiedene Weise dargestellt werden.

Man löst entweder reines kohlensaures Kali in frisch berei wässriger Jodwasserstoffsäure auf, wobei die Kohlensäure ausgetri wird und Jodkalium und Wasser sich bilden.

Oder man trägt in verdünnte Kalilauge unter fortwährendem wärmen so lange Jod ein, als sich dasselbe noch farblos darin löst. bei entsteht Jodkalium und jodsaures Kali.



$$6\,Ka\,O,\,HO + 6\,J = 5\,Ka\,J + Ka\,O,\,JO_5 + 6\,HO.$$

Man trennt, im Falle man das jodsaure Salz erhalten will, nach Eindampfen zur Trockne beide durch kochenden Weingeist.

Oder man dampft, wenn das jodsaure Kali nicht erhalten werden soll Lösung mit etwas Kienruss ein und glüht gelinde, wobei das jodsaure Salz Abgabe von Sauerstoff an die Kohle zu Jodkalium und nebst dem ursprünglich handen gewesenen durch Lösen und Umkrystallisiren rein erhalten wird. (Bair. sächs. Pharmakopöe.)

Oder man digerirt 12 Theile Jod und 72 Theile destillirtes Wasser und nach und nach in kleinen Portionen 4 Theile Eisenfeile hinzu, bis alles Jod gelöst die anfänglich braunrothe Flüssigkeit blassgrün geworden ist. Man filtrirt nun dem ungelösten Eisen ab und setzt dem Filtrat noch 4 Theile Jod unter geli Erwärmen zu. Die so erhaltene Lösung von Eisenjodür-Jodid wird nun mit 10 Theilen aufgelöstem reinem kohlensaurem Kali, oder überhaupt mit so viel ko saurem Kali versetzt, bis eine filtrirte Probe damit keine Fällung mehr gibt. erwärmt nun die Flüssigkeit sammt Eisenniederschlag etwa 1 Stunde lang, um Eisenniederschlag dadurch dichter und weniger voluminös zu machen, und filtrirt noch warm von demselben ab. Das Filtrat wird verdampft, und, im Fall das von überschüssig zugesetztem kohlensaurem Kali eine alkalische Reaction zeigen s fügt man allmählig bis zum Verschwinden derselben in kleinen Quantitäten reine wasserstoffsäure zu. Bei gehöriger Concentration krystallisirt das Salz aus, und die Mutterlauge liefert noch durch Abdampfen neue reine Krystalle. (Preuss. Phar

Die östreichische Pharmakopöe gestattet die Benutzung des käuflichen Sa doch darf dieses nicht mit kohlensaurem und jodsaurem Kali, noch mit grös Mengen von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali verunreinigt sein und muss in ³/₄ Theilen kaltem Wasser und in 6 Theilen Alkohol vollständig lösen.

Man hat es mit Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und salpetersaurem Na verfälscht gefunden. Letzteres verräth sich durch seine Durchsichtigkeit, Natron ü haupt durch die gelbe Färbung, welche das Salz in diesem Falle brennendem W geist ertheilt. Bezüglich der Nachweisung von Chlor neben Jod fällt man die lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, behandelt den Niederschlag mit etwas Am niak und filtrirt. Bringt Salpetersäure in der ammoniakalischen Lösung eine st weisse Fällung hervor, so ist Chlor zugegen.

Das reine Jodkalium krystallisirt in wasserfreien, weissen, undur

ichtigen, fast porzellanartig glänzenden Würfeln von scharf salzigem eschmack. Bisweilen bildet es auch Dodekaeder, Oktaeder, oder aus Würfeln zusammengesetzte Prismen gleich dem Chlorkalium. Es löst sich i weniger als seinem gleichen Gewicht kaltem, und in weniger als einem halben Gewicht kochendem Wasser; ferner in 6 Theilen Weineist. Die wässrige Lösung vermag auf 1 Theil Jodkalium noch $^3/_4$ Theile od aufzunehmen und färbt sich damit dunkelbraun (Kali hydrojod. odatum). — In der Glühhitze schmilzt das Jodkalium, ohne sich zu rsetzen.

22. Fluorkalium, Ka Fl., kann durch Neutralisation von kohlenurem Kali mit Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen in zerfliesslichen Würfeln erhalten werden. Ebenso erhält man

23. Borfluorkalium, Ka Fl, B Fl_3 und Kieselfluorkalium, Ka Fl, 2 Si Fl_3. Beide sind gallertartig, beim Trocknen weisses Pulver ebend, schwer löslich in kaltem Wasser.

Mit Schwefel bildet das Kalium gleich dem Ammonium mehrere §. 357.
erbindungen. Kalium verbrennt unter starkem Glühen in Schwefelampf. Die bekanntesten chemischen Verbindungen sind:

a) Einfach Schwefelkalium, $\text{Ka S} = \begin{array}{r} 70{,}97 \text{ K} \\ 29.03 \text{ S} \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Es entsteht durch starkes Glühen von einfach schwefelsaurem Kali it Kohle, oder in Wasserstoff. (Nimmt man zu viel Kohle, so entsteht in pyrophorisches Präparat, z. B. aus 2 Theilen Salz und 1 Theil Kienuss.) Im gelösten Zustande erhält man es, wenn man von 2 gleichen heilen Kalilauge die eine vollständig mit Schwefelwasserstoff sättigt und ann die andere zumischt.

Im festen Zustande ist es eine dunkelrothe, krystallinische, schmelzare Masse, die sich in Wasser farblos und leicht löst, ja schon an der uft zerfliesst. Entwickelt mit Säuren, selbst Kohlensäure, ohne dass ich Schwefel abscheidet, Schwefelwasserstoff.

Es ist eine starke Schwefelbase und verbindet sich mit Schwefelasserstoff zu Kaliumsulfhydrat, KaS, HS, auch mit Schwefelkohlentoff, Schwefelarsen u. s. w. bildet es lösliche Doppel-Verbindungen, die lurch Säuren zersetzt werden.

b) Zweifach Schwefelkalium, Ka S_2, entsteht durch Glühen des loppeltschwefelsauren Kali's mit Kohle.

Dunkelgelbe, nicht krystallinische, leicht schmelzbare, in Wasser mit elber Farbe lösliche Masse, die sich in der Lösung bildet, wenn das aliumsulfhydrat mit der Luft in Berührung kommt. Gibt, mit Säuren ersetzt, neben gasförmigem Schwefelwasserstoff auch milchig sich ausscheidenden Schwefel.

c) Dreifach Schwefelkalium, KaS_3, erhält man als gelbbrau in Wasser und Weingeist lösliche Masse, wenn über glühendes kohl saures Kali Schwefelkohlenstoffdampf geleitet wird.

d) Vierfach Schwefelkalium, KaS_4, entsteht, wenn über g hendes schwefelsaures Kali Schwefelkohlenstoff geleitet wird. Verhält s dem vorigen ähnlich.

e) Fünffach Schwefelkalium, KaS_5, bildet sich auf nass Wege, wenn eine der vorigen Verbindungen mit überschüssigem Schwe gekocht wird, und auf trockenem, wenn sie damit so lange geschmolz wird, als noch Schwefeldampf entweicht.

Endlich hat man noch Ka_2S_7 und Ka_2S_9 dargestellt, indem ersteren Falle schwefelsaures Kali, im letzteren Falle fünffach Schwe kalium im glühenden Zustande mit Schwefelwasserstoff behandelt wur

Die sogenannte Schwefelleber, Hepar sulfuris, Kalium sulfuratum, best aus einem Gemenge von fünffach Schwefelkalium, schwefelsaurem und meistens au kohlensaurem Kali, etwas unterschwefligsaurem Kali und je nach der angewand Schwefelmenge auch von dreifach Schwefelkalium. Es wird dieses Präparat erhal durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit Schwefel, wofür die versch denen Pharmakopöen verschiedene Mengen beider verwenden lassen. So schre z. B. die östreich. Pharmakopöe 1 Theil Schwefel auf 1½ Theile kohlensaures K vor, während die preussische und sächsische 1 Schwefel und 2 Kalisalz, die bairis aber 1½ Theile Schwefel und 2 kohlensaures Kali verlangt. Das Schmelzen geschi in einem bedeckten Tiegel, der wegen des Aufblähens nicht ganz angefüllt sein da und wird nur so lange fortgesetzt, bis die Masse ruhig fliesst. Man giesst dann d Präparat auf eine Eisen- oder Steinplatte aus und bewahrt es nach dem Erkalten s gleich gut auf.

Man unterscheidet Hepar sulf. pro usu interno, wozu reines Kali carbo und Flores sulfuris, und Hepar sulf. pro balneo, zu dessen Bereitung rohe P asche genommen werden darf.

Das frische fertige Präparat ist leberbraun, löst sich in 2 Theilen Wasser vo kommen mit gelber Farbe auf, und die Lösung gibt mit Säuren reichlich und s gleich Lac sulfuris und Schwefelwasserstoff.

Bei längerem Liegen, namentlich an feuchter Luft, geht sowo dieses Präparat, als sämmtliche oben genannten Polysulfurete des Kaliu in ein Gemenge von unterschwefligsaurem Kali, kohlensaurem Kali un freiem Schwefel über und löst sich dann in Wasser nur theilweise un farblos auf, während die Lösung auf Säurezusatz reichlich Kohlensäu entwickelt, Schwefel erst nach einer Minute, oder schneller beim E wärmen ausscheidet und im letzteren Falle oder bei concentrirter Flüssig keit auch schon in der Kälte schweflige Säure entwickelt.

Endlich lässt sich das Kalium auch mit Selen, Phosphor, Ar sen und Tellur durch Zusammenschmelzen verbinden. Diese Verbin dungen entwickeln, theils mit Wasser, theils mit Säuren zusammenge gebracht, die betreffenden Wasserstoffverbindungen.

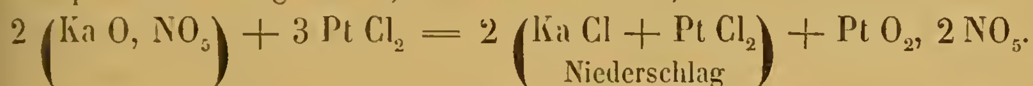
Analytische Nachweisung und Bestimmung der Kaliumverbindungen.

In analytischer Hinsicht kommen hauptsächlich nur die Kalisalze zur Untersuchung, da Kalium und Kaliumoxyd, sowie Lapis causticus, entweder schon durch ihr äusseres Ansehen, oder durch ihre oben geschilderten übrigen Eigenschaften leicht zu erkennen sind. §. 358.

Die Kalisalze sind, mit Ausnahme einiger kieselsaurer Salze, fast alle leicht in Wasser löslich; daher können auch nur wenige Fällungserscheinungen die Anwesenheit derselben kundgeben. Einige derselben reagiren mehr oder minder alkalisch, z. B. kohlensaures Kali, borsaures Kali, Jodkalium. Mehrere derselben sind in starkem Weingeist unlöslich, z. B. schwefelsaures, salpetersaures, kohlensaures Kali u. s. w. Bei mässiger Hitze sind die Kalisalze feuerfest; nur die Haloidsalze, insbesondere das Jodkalium, verflüchtigen sich bei starkem Glühen, namentlich bei Anwesenheit brennender Wasserstoffverbindungen, in geringer Menge.

Alle Reactionen müssen mit ziemlich concentrirten Lösungen vorgenommen werden.

1. Concentrirte Lösungen von neutralen oder sauren Kali-Salzen werden durch Platinchlorid gelb gefällt, verdünnte erst nach längerem Stehen, oder durch Eindampfen und Erkaltenlassen, oder durch Zusatz von etwas Weingeist, in welchem die entstehende Verbindung (Kaliumplatinchlorid genannt) schwerlöslich ist,



$$2\left(KaO, NO_5\right) + 3\,PtCl_2 = 2\left(\underset{\text{Niederschlag}}{KaCl + PtCl_2}\right) + PtO_2, 2\,NO_5.$$

Das Kaliumplatinchlorid zerfällt beim Glühen in metallisches Platin und in Chlorkalium, welches letztere dann durch Wasser extrahirt werden kann.

2. Weinsteinsäure erzeugt in den concentrirten Lösungen der Kalisalze, insbesondere beim Schütteln oder Rühren, einen weissen, krystallinischen, schnell sich senkenden Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali ($KaO, HO, C_8H_4O_{10}$).



$$KaO, NO_5 + C_8H_4O_{10} + 2\,HO = KaO, HO, C_8H_4O_{10} + NO_5, HO.$$

Freie Mineralsäuren sowohl, als freie Alkalien lösen den Niederschlag auf, oder, was dasselbe ist, verhindern das Entstehen desselben, falls sie von vornherein zugegen sind.

3. Ausserdem können Kalisalze noch Niederschläge geben mit Kieselfluorwasserstoffsäure: gallertartig, irisirend, unlöslich in Weingeist; mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure: hellgelb, krystallinisch; mit Ueberchlorsäure: weiss, krystallinisch. Es bilden sich dabei die entsprechenden Salze dieser Säuren.

4. Kalisalze, insbesondere Chlorkalium, chlorsaures oder salpetersaures Kali färben die Weingeist-, oder Wasserstoffgas-, oder Löthrohr-

flamme schwach violett durch reducirtes Kalium. — Anwesenheit vo
Natronsalz stört diese Reaction.

§. 359. Die quantitative Bestimmung des Kali's kann als Chlorkaliun schwefelsaures Kali oder Kaliumplatinchlorid geschehen. — Die beiden ersteren Verbindungen werden gewöhnlich bei Abwesenhe von Natron, das Kaliumplatinchlorid bei Anwesenheit von Natron als Be stimmungsverbindungen gewählt. Man muss im letzteren Falle den er haltenen Niederschlag mit 80procentigem Weingeist auswaschen, auf ei gewogenes Filter filtriren, bei 100° trocknen und wiegen. Bei sehr ge ringen Mengen kann der Niederschlag nach dem Auswaschen sammt der Filter gelinde geglüht werden, am besten unter Zusatz von etwas Oxal säure. Man zieht hierauf das freigewordene Chlorkalium mit heissen Wasser aus, verdampft, glüht und wiegt den Rückstand.

Alkalimetrie

oder Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Kali und Aetzkali in gewogene Mengen von Potasche oder Kali causticum.

§. 360. Schon früher wurde von Descroizilles eine Methode angegebe und von Gay-Lussac verbessert, mittelst deren man durch ein volumino metrisches Verfahren zu ermitteln suchte, wie viel eine gegebene Meng von käuflicher Potasche oder Soda an wirklichem kohlensaurem Salz ent halte. Diese Methode bestand darin, mittelst einer verdünnten Schwefel säure von genau bestimmtem Gehalt (1 Theil Schwefelsäure von 1,8 spec. Gew. und 9 Theilen Wasser), von welcher eine gemessene Meng in eine in 100 C.-C. getheilte Röhre gefüllt wurde, eine Auflösung vo 4,807 Gr. Potasche, oder 3,185 Gr. Soda, die mit etwas Lacmustinctu blau gefärbt worden war, so lange zu versetzen, bis die Flüssigkeit ein weinrothe Farbe angenommen hatte. Aus der Zahl der verbrauchten C.-C. Säure schloss man dann auf den Gehalt der untersuchten Probe.

Mohr hat sowohl die Titrirröhre, als die Methode selbst wesentlic verbessert. Als Titrirröhre schlug er zuerst die in Fig. 63 abgebildete mit Caoutchouk-Schlauch *a*, dünner Ausflussröhre *b* und Quetschhahn versehene Bürette vor. Anstatt der Schwefelsäure hat derselbe ferner die auf S. 285 angegebene Normalkleesäure für die Alkalimetrie an gewendet.

Nachdem man eine trocken gewogene Menge von Potasche geglüht wieder gewogen, und damit den Wassergehalt bestimmt hat, löst man dieselbe in destillirtem Wasser auf und filtrirt, im Falle unlösliche Be standtheile dabei zurückbleiben, von diesen ab, indem man sie mit Wasser gut auswäscht.

Zu der erhaltenen Lösung fügt man 1—2 Cub.-Cent. Lacmus tinctur und lässt hierauf durch Oeffnung des Quetschhahnes so lange unter

Umrühren von der in der Bürette befindlichen Normalkleesäure zufliessen, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet und bis die Farbe der Potaschenlösung aus Blau in Violett und endlich ins Zwiebelrothe übergegangen ist. Man erwärmt nun die Flüssigkeit unter Umrühren bis zum Kochen, wobei sie entweder wieder blau wird, im Fall noch unzersetztes doppeltkohlensaures Kali sich in der Flüssigkeit befand, oder wobei sie hellroth bleibt, im Fall ein Ueberschuss der Kleesäure hinzukam. Im ersteren Falle muss man noch so viel Säure hinzufügen, bis die zwiebelrothe Farbe eingetreten ist. In jedem Falle lässt man noch einige weitere Cub.-Cent. überschüssige Normalkleesäure hinzufliessen bis zu einer der Zehnerzahlen der Bürette.

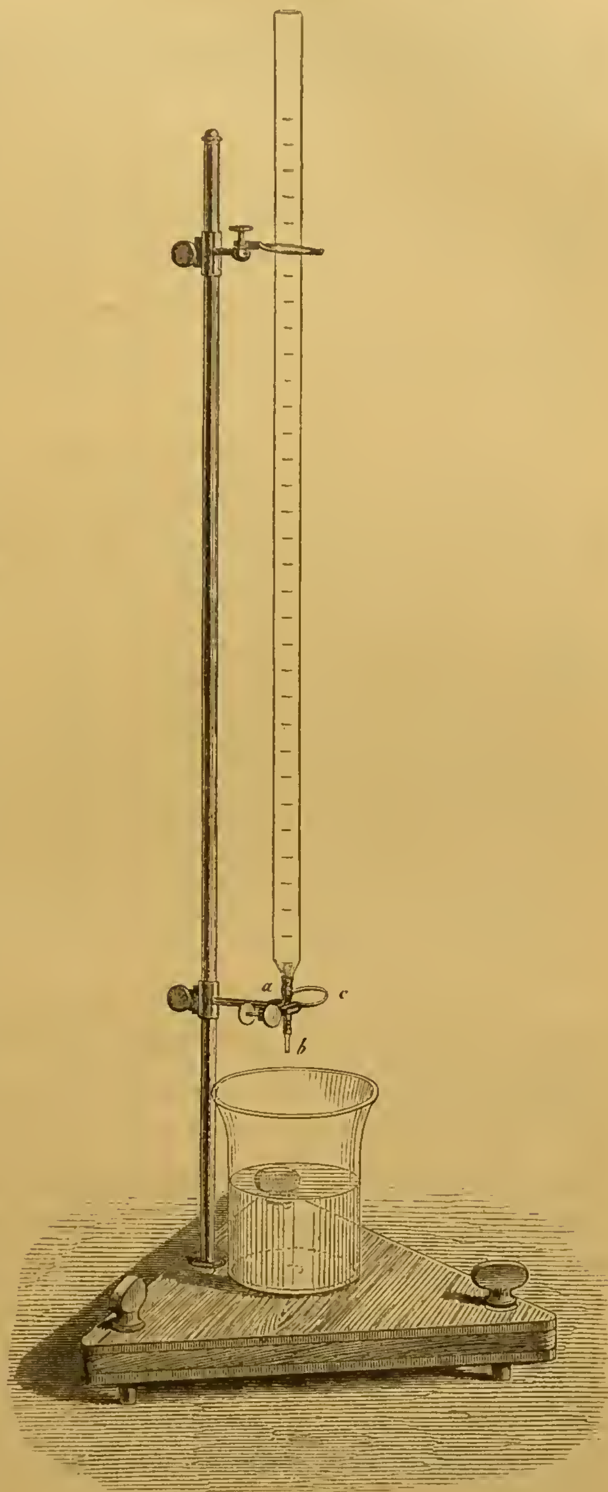


Fig. 63.

Mohr's Quetschhahn-Bürette.

Dieser Ueberschuss wird hierauf mit Normalkali-Lösung (einer Lösung von 1 Aequiv. = 47,1 Grm. Ka O in 1000 C.-C. dest. Wasser), von welcher 10 C.-C. gerade 10 C.-C. Normalkleesäure neutralisiren, zurücktitrirt, bis die blaue Farbe der Lösung gerade wieder eingetreten ist. Indem man nun die verbrauchten C.-C. Normalkali von den verbrauchten C.-C. Normalkleesäure abzieht, hat man die Anzahl von C.-C. Normalkleesäure, die zur Neutralisation des Kali's der Potasche nöthig waren. Da nun 100 C.-C. Normalkleesäure 6,911 Grm., d. h. $^1/_{10}$ Aequiv., kohlensaures Kali sättigen, so ist die Berechnung des Gehaltes der Potasche an kohlensaurem Kali hiernach leicht zu machen, indem 10 C.-C. 0,691 und 1 C.-C. 0,069 kohlensaures Kali anzeigt. — Um die Proportional-

rechnung in solchen Fällen in eine einfache Addition zu verwandel
lässt sich nach Mohr folgende Tabelle anwenden.

Es entsprechen:

Cubikcentim.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kohlens. Kali	0,06911	0,13822	0,20733	0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199	0,691

Wiegt man in solchen Fällen von der zu untersuchenden Potasch geradezu so viel für den Versuch ab, als einem Aequiv. reinen kohlen Kali's, oder $^1/_{10}$ Aeq. entspricht, so wird die Berechnung fast ganz e spart. Beispiel: 6,91 Grmm. Potasche verlieren durch Glühen 0,52 Wasser = 7,56 % Wasser.

Nachdem man in Wasser gelöst und filtrirt hat, braucht man z deren Neutralisation nach Abzug der zurücktitrirten Normalkleesäu 68 Cubikcentim. Es enthält mithin die Potasche 68 % kohlensaure Kali, 7,56 % Wasser und 24,44 % andere Salze. — Bei Anwendung v $^1/_{20}$ Aequiv. = 3,455 Grmm. wird natürlich die Cubikcentimenter-Za doppelt genommen.

Eine andere Methode, die sich auf die Austreibung der Kohlensäu durch Schwefelsäure und Wägen des dadurch entstehenden Gewicht verlustes gründet, ist von Fresenius und Will angegeben worde Sie wird in dem S. 241 beschriebenen Apparate ganz in derselbe Weise, wie es dort für kohlensauren Baryt und Kalk angegeben ist, vo genommen, und die durch den Gewichtsverlust des Apparates ermittel Kohlensäure auf kohlensaures Kali berechnet.

Alle diese Bestimmungsmethoden geben natürlich nur dann richtig Resultate, wenn das die Alkalescenz der Flüssigkeit bedingende Sa kohlensaures Kali ist. Ist gleichzeitig auch kohlensaures Natron, ode was bisweilen der Fall ist, Cyankalium, Schwefelkalium oder Aetzkali i der Potasche, so wird ein mehr oder minder grosser Fehler in diese Bestimmungsweise obwalten.

Man muss sich daher von der An- oder Abwesenheit derselben übe zeugen.

Cyankalium gibt auf Zusatz von Eisenoxyduloxyd-Salz und nach herigen Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss eine blau gefärbte Flüs sigkeit.

Schwefelkalium entwickelt auf Salzsäure-Zusatz neben der Kohlensäure Schwefelwasserstoff, welcher durch ein darüber gehängtes, mit Bleilösung befeuchtetes Papierstreifchen erkannt wird.

Ein Aetzkaligehalt wird qualitativ erkannt, wenn eine Probe der Potasche in Wasser gelöst und in einem verschliessbaren Glase mit soviel Chlorbaryum-Lösung gefällt wird, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Reagirt die abfiltrirte oder klar abgegossene Lösung alkalisch, so war, falls nicht Schwefelkalium oder Cyankalium vorhanden sind, Aetzkali zugegen.

Um die Menge dieses letzteren quantitativ zu bestimmen, wird zuerst eine gewogene Probe nach der Methode von Fresenius und Will auf ihren Kohlensäure-Gehalt untersucht. Eine andere Probe wird mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und geglüht, und nun ebenfalls die Kohlensäure bestimmt. Die Differenz beider Wägungen gibt die an das Aetzkali getretene Kohlensäure und resp. die Menge des derselben entsprechenden Aetzkali's an. — Oder man verfährt in gleicher Weise maassanalytisch vergleichend.

Um die durch einen Gehalt an Schwefelkalium oder unterschwefligsaurem Kali bei der Methode von Fresenius und Will durch Entweichen von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure entstehenden Fehler in dem Wägresultate der Kohlensäure zu vermeiden, setzt man der Lösung der Potasche etwas neutrales chromsaures Kali zu. Beim Zusammenkommen mit der Schwefelsäure wird Chromsäure frei, und diese wandelt sowohl den Schwefelwasserstoff, als die schweflige Säure in nicht flüchtige Verbindungen (SO_3 und S) um.

Uebrigens kommen Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali in der Potasche seltener vor, als Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron in der Soda.

Die Erkennung und Bestimmung des Gehaltes an Soda in der Potasche, wozu verschiedene, jedoch bis jetzt sämmtlich unzulängliche Vorschläge gemacht wurden (Pesier's Natrometer, Pagenstecher's Umwandlung beider in schwefelsaure Salze und Schütteln mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, wobei das gebildete schwefelsaure Natron sich löse u. s. w.), geschieht am besten nach der bei Natron noch anzugebenden Methode der quantitativen Bestimmung beider Alkalien nach der sogenannten indirecten Methode.

Zur Herstellung der Normalkalilösung bereitet man sich nach der oben beim Kalihydrat angegebenen Methode aus reinem kohlensaurem Kali und Kalkhydrat eine kohlensäurefreie Aetzlauge. Man lässt dieselbe in einem verschlossenen Gefässe absetzen und giesst sie sodann in eine Literflasche, oder einen Mischcylinder (Fig. 30) klar ab. Man füllt jetzt aus einer Bürette 15 C.-C. Normalkleesäure in ein Becherglas, färbt die-

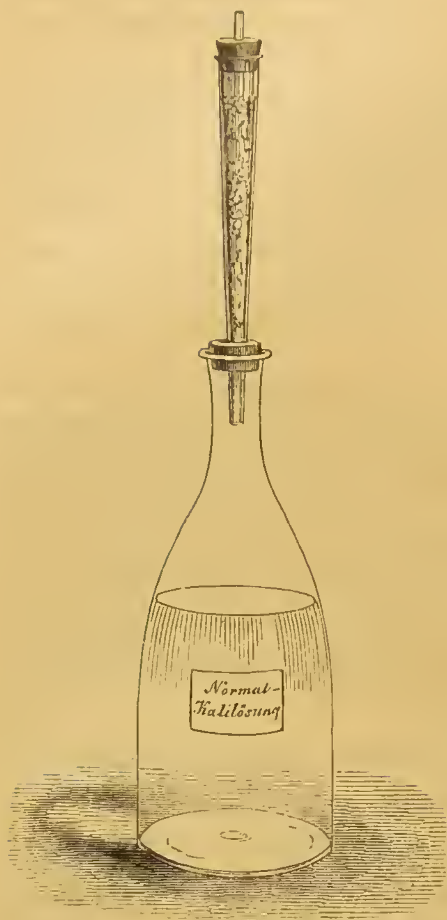


Fig. 64.

Flasche für Normalkalilösung.

selbe mit etwas Lacmuspapier roth un titrirt nun aus einer anderen Bürette di Kalilauge in die Säure, bis dieselbe ge rade blau geworden ist. Gesetzt nun man hätte hierzu 10 C.-C. Kalilauge ge braucht, so müssen auf je 10 C.-C. de Lauge noch 5 C.-C. destillirtes Wasser ode auf 100 C.-C. Lauge 50 C.-C. Wasser zuge setzt werden. Betrüge mithin die in der Mischcylinder befindliche Lauge 600 C.-C so werden noch 300 C.-C. destillirtes Was ser hinzugefügt, gut umgeschüttelt un schliesslich die so dargestellte Normalkal flüssigkeit in das Aufbewahrungsgefäss ge bracht. Als Verschluss für dasselbe wend man nach Mohr am besten eine wi Fig. 64 geformte, mit einem trockene Pulver aus gleichen Theilen Glaubersal und Aetzkalk gefüllte, den Kork gena durchsetzende Glasröhre an.

Natrium, Na. = 23,0.

§. 361. Synon. Sodium.

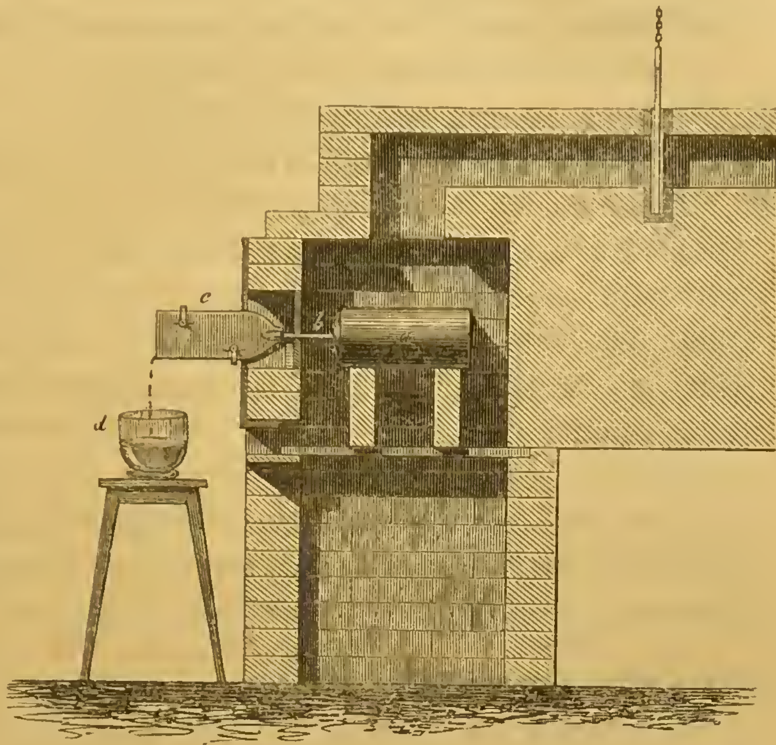
Das Natrium wurde fast gleichzeitig mit dem Kalium zuerst vo Davy mittelst galvanischer Elektricität dargestellt.

Die Verbindungen des Natrium in der Natur sind denen des Kaliur ziemlich entsprechend, nur kommt das Natrium häufiger als das Kaliur in Verbindung mit Chlor vor. Im Mineralreich findet sich bald das eine bald das andere dieser Alkalimetalle, bald beide neben einander, haupt sächlich in den Silicaten, durch deren Verwitterung sie dann, in löslich Verbindungen übergeführt, in das Wasser, in den Boden, in Pflanze und Thiere überzugehen vermögen. Während die Binnenlandpflanze reicher an Kali sind, sind die am Meeresufer, oder in der Nähe vo Salinen wachsenden reicher an Natron-Verbindungen. Im Thierorganis mus enthalten die flüssigen Stoffe vorwiegend Natron-, die soliden meh Kali-Salze.

§. 362. Die Darstellung des Natrium geschieht in ganz analoger Weise wie die des Kalium. Nach den von Deville gemachten Mittheilunge

werden 30 Kil. kohlensaures Natron, 13 Kil. feingepulverte Steinkohle und 5 Kil. Kreide in eisernen Flaschen oder in Cylinderröhren einer starken Glühhitze ausgesetzt. Obige Mischung schmilzt nicht; es trennt sich in Folge dessen das Natronsalz nicht von der Kohle, die Gasentwicklung (CO) geht rascher und reichlicher von Statten, und da das Natrium schon bei einer der Schmelzhitze des Silbers nahen Temperatur reducirt wird, so geht es mit diesen Gasen rasch in den Recipienten, wo es noch geschmolzen bleibt u. durch eine Oeffnung in dem Recipienten in ein untergestelltes Gefäss mit Steinöl abtropft. (Fig. 65 *a* ist die im Ofen liegende schmiedeeiserne Flasche, *b* das Verbindungsstück, *c* der Recipient und *d* das Gefäss mit Steinöl.)

Fig. 65.



Natrium-Ofen.

Während vor etwa 20 Jahren ein Gramme Natrium 7 Franken kostete, kommen jetzt die Darstellungskosten des Kilogramme nur auf 7 Franken.

Das Natrium (von J. Rousseau frères in Paris dargestellt) kommt jetzt in ziemlich grossen, 2 – 2½ Zoll langen und 1 Zoll dicken, aussen mit einer matten Rinde von Suboxyd überzogenen, derben Stücken im Handel vor. Frisch angeschnitten oder in Glasröhren luftdicht an- und eingeschmolzen, hat es gleich dem Kalium einen silberweissen Glanz; es lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Messer gleich Wachs schneiden, wird aber unter 0° spröde. Es hat ein specifisches Gewicht von 0,972, schwimmt daher auf Wasser und oxydirt sich unter fortwährendem Zischen und unter Wasserstoffentwicklung auf demselben. Erst gegen Ende der Oxydation, wo die anfänglich gebildete Kugel immer kleiner und kleiner geworden ist, entzündet es sich zuweilen und brennt dann mit gelber Flamme. Legt man es dagegen auf ein Stück ungeleimtes, auf Wasser schwimmendes Papier, oder wirft man es auf warmes Wasser, so entzündet es sich sogleich, weil es sich hier nicht so stark abkühlt, als auf kaltem Wasser und bei freier Umherbewegung. Es

schmilzt schon bei + 90° und verflüchtigt sich beim Glühen in Sauer stoff nicht abgebenden Gasen in farblosen Dämpfen.

Verbindungen des Natrium mit Sauerstoff.

Gleich dem Kalium bildet auch das Natrium mit Sauerstoff 3 Verbindun gen, und können analog, wie bei diesen angegeben wurde, erhalten werden

a) ein Natriumsuboxyd, Na_2O,

b) ein Natriumoxyd, NaO, und

c) ein Natriumhyperoxyd, Na_2O_3; letzteres orangefarben.

Alle drei sind noch wenig gekannt.

§. 364. Das Natriumoxydhydrat, NaO, HO, Aetznatron, Natron causticum, wird in ganz analoger Weise wie das Kaliumoxydhydra erhalten und kann auch gleich diesem, mit Krystallwasser verbunden anschiessen. Dasselbe ist ebenfalls schmelzbar in der Glühhitze. Es er starrt krystallinisch.

Die Natronlauge, Liquor Natrii caust., wird aus kohlensauren Natron, Wasser und Aetzkalk durch Kochen bereitet, wie die Kalilauge

Nach der preuss. Pharmakopöe aus 4 Th. kryst. kohlensaurem Natron, 20 Th Brunnenwasser und 1 Th. Aetzkalk. Nach der sächs. Pharmakopöe aus 5 Th. kryst kohlensaurem Natron, 30 Th. Wasser und 3 Th. Kalk. Die östr. und bair. Phar makopöe führen dieses Präparat nicht an.

Die Natronlauge wird im Grossen fabrikmässig zu technischen Zwecken z. B. für die Seifensiederei, dargestellt. Auch hier kann man aus dem spec. Gewichte eine Gehaltsscala construiren. Es enthält die Lauge z. B.

bei spec. Gew.	Procente an NaO
2,00	77,8
1,85	63,6
1,63	46,6
1,50	36,8
1,40	29,0
1,32	23,0
1,23	16,0
1,12	9,0 u. s. w.

Die Prüfung kann auch maassanalytisch in derselben Weise wie beim Kali geschehen.

Salze.

§. 365. 1. Kohlensaures Natron existirt gleich dem entsprechenden Kalisalz in 3 Verbindungsstufen:

a) Einfach oder neutrales kohlensaures Natron, Natron carbonicum, Carbonas Natrii, $NaO, CO_2 = \begin{array}{r} 58,46\ NaO \\ 41,54\ CO_2 \\ \hline 100,00. \end{array}$

Diese auch unter dem Namen Soda bekannte wichtige Verbindung kommt natürlich vor und krystallisirt oder efflorescirt an manchen Stellen, z. B. in den Umgebungen der Natronseen Aegyptens, zu Debreczin in Ungarn (wo man jährlich gegen 10,000 Centner sammelt), ferner in Mexiko, Tibet, Persien, Armenien, reichlich aus dem Boden.

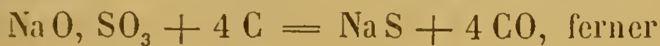
Man gewinnt das Salz in solchen Fällen durch Auslaugen, Abdampfen, Calciniren und Umkrystallisiren.

Oder man stellt es in ähnlicher Weise aus der Asche von Meeres- und Strandgewächsen, wie die Potasche aus der Asche der Binnenlandpflanzen, dar. Barilla oder Alicante-Soda mit etwa 30%, Salicor mit etwa 14%, Blanquette mit 6 - 8% und Varec- und Kelp-Soda mit etwa 5% kohlensaurem Natron.

Diese rohen Soda-Sorten enthalten neben dem kohlensauren Natron noch Kochsalz, schwefelsaure Salze, Jod- und Brom-Verbindungen u. s. w., und es wird aus ihnen durch Auslaugen und Krystallisiren die krystallisirte Soda gewonnen.

Die meiste in der Technik, Pharmazie und Chemie verbrauchte Soda wird jetzt aus dem Kochsalz in den Sodafabriken im Grossen künstlich gewonnen, und zwar meistens nach dem von Leblanc angegebenen Verfahren.

Das Kochsalz wird zuerst durch Schwefelsäure in schwefelsaures Natron umgewandelt. Die dabei entstehende Salzsäure (vergl. S. 134) wird entweder in Wasser geleitet, oder entweicht in die Luft. Das entstandene schwefelsaure Natron wird mit gleichen Theilen kohlensaurem Kalk und $^2/_3$ Steinkohlengrus gemischt und auf einem Flammenofen unter fortwährendem Umarbeiten bis zum Schmelzen erhitzt.



$$NaO, SO_3 + 4\,C = NaS + 4\,CO, \text{ ferner}$$



$$2\,NaS + 3\,CaO, CO_2 = 2\,NaO, CO_2 + 2\,CaS, CaO + CO_2.$$

CO_2 entweicht; 2 CaS, CaO (sogenanntes Calciumoxysulfuret) bleibt als sehr schwer löslich beim Behandeln mit Wasser zurück, während NaO, CO_2 sich leicht löst. Das so gewonnene Product, die rohe Soda, enthält noch Aetznatron, schwefelsaures Natron (1—3%), viel Calciumoxysulfuret und andere Unreinigkeiten. Es wird daher mit Wasser ausgelaugt, die Lauge zur Trockne verdampft und calcinirt. Das jetzt gewonnene Product, calcinirte Soda genannt, enthält circa 75% kohlensaures Natron, 12—13% Aetznatron und 9—10% schwefelsaures Natron. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und längeres Stehen an der Luft kann daraus fast chemisch reines kohlensaures Natron gewonnen werden. (Natron carb. depur. cryst. der Pharmakopöen.)

Es sind eine sehr grosse Menge von Vorschlägen gemacht und zum Theil patentirt worden, um die Soda nach anderen Methoden, als der vorstehend beschriebenen, allerdings noch etwas umständlichen und für

die vielfache Verwendung des Productes kostspieligen, darzustellen. Oh auf diese Vorschläge hier einzugehen, sei nur kurz das Princip ein von E. Kopp gemachten, bereits im Grossen in einigen Fabriken au geführten Verfahrens erwähnt. Das Glaubersalz (NaO, SO_3) wird n Eisenoxyd (Rotheisenstein) im Verhältniss von 9 : 6 gemengt, und de Gemenge noch etwa 4 Theile Kohle zugesetzt. Diese Masse wird i Soda-Ofen wie oben geschmolzen, dann herausgenommen und an d Luft einige Zeit liegen gelassen. Sie zerfällt dabei und wird nun n durch Verbrennen von Steinkohle entstandener Kohlensäure in Berühru gebracht. Durch Auslaugen mit Wasser von 30—40° C. und Verda pfen gewinnt man reine krystallisirte Soda. Der unlösliche Rücksta ist Schwefeleisen und wird zur Darstellung von Schwefelsäure verwerth

Eisenoxyd, Glaubersalz und Kohle geben hierbei ein geschmolzen Gemenge von $Fe_4 Na_3 S_3$. Letzteres aber mit Luft und Kohlensäure Berührung giebt $2 NaO, CO_2 + Fe_4 NaS_3 = Fe_4 S_2 + NaS$. Diese let tere Verbindung wird durch Einwirkung der Luft zu: $2 FeO, SO_3$ - $Fe_2 O_3 + NaO, SO_3$, kann also beim Glühen schweflige Säure (SO_2) li fern, die dann in Schwefelsäure umgewandelt wird, indem man sie den Bleikammern mit Salpetersäure u. s. w. zusammenbringt. — Na neueren Versuchen von Stromeyer soll das geglühte Gemenge a $NaO, CO_2 + NaO + (NaS, 2 FeS)$ bestehen und 13 O entweichen. - Die Schwefelsäure wird also bei diesem Verfahren stets wieder gewonne während sie bei der Leblanc'schen Methode verloren geht.

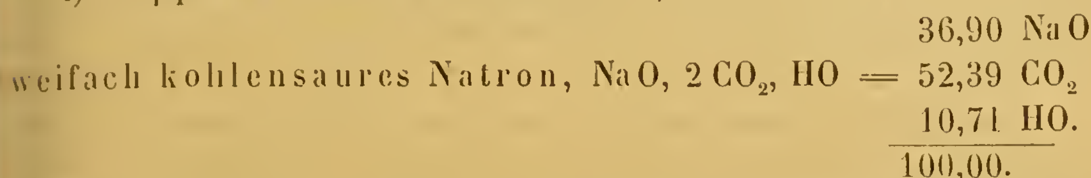
Chemisch rein erhält man das einfach kohlensaure Natron dur Glühen des leicht rein darstellbaren zweifach kohlensauren Natrons.

Das reine kohlensaure Natron bildet, je nachdem es bei nieder oder höheren Temperaturgraden krystallisirte, entweder grosse, farblos dem klinorrhombischen System angehörende Krystalle mit 10 Aequiv. od 62,8 p. C. Krystallwasser. Beim Liegen an der Luft geht die Hälfte d Krystallwassers unter Zerfallen zu einem weissen Pulver verloren (Natr carb. depur. dilapsum). In warmer Luft geht auch der übrige Anth des Krystallwassers fort. Oder wenn das Salz in der Wärme aus seine Lösungen sich abscheidet; bildet es kleine 4seitige Tafeln, die m 1 Aequiv. = 14,5 p. C. Krystallwasser enthalten und an feuchter, kalt Luft noch weitere 4 Aequiv. aufnehmen können. Man hat ausserde noch 3 verschiedene Formen mit differentem Krystallwassergehalt vo 7—9 und 15 Aequiv. beobachtet. Das kohlensaure Natron im trockene krystallwasserfreien Zustand ist weiss, schmilzt in der Glühhitze, lö sich in Wasser leicht auf; die Lösung besitzt alkalische Reaction. I Weingeist ist es unlöslich. Die krystallwasserhaltigen Verbindungen sin je nach dem Gehalte an Krystallwasser verschieden löslich, in kochende Wasser stets reichlicher, als in kaltem.

b) Das anderthalb kohlensaure Natron, Natron sesqui-carbonicum, $2NaO, 3CO_2$, kommt als Urao oder Trona in Aegypten und Fezzan in Afrika, ferner in Columbien natürlich vor. Künstlich kann man es erhalten durch Mischen gleicher Aequivalente des einfach und doppelt kohlensauren Salzes, oder auch durch Kochen des doppelt kohlensauren Natrons und Abdampfen zur Krystallisation. §. 366.

Es krystallisirt mit 3 oder 4 Aequiv. Wasser klinorrhombisch in oft sehr harten Krystallen, die sich bei + 20° in etwa 5½ Theil Wasser lösen.

c) Doppelt kohlensaures Natron, Natron bicarbonicum, §. 367.



zweifach kohlensaures Natron, $NaO, 2CO_2, HO$ = 36,90 NaO, 52,39 CO_2, 10,71 HO. = 100,00.

Dieses Salz findet sich in vielen alkalischen Säuerlingen und wird im Grossen dargestellt, indem man über theilweise entwässertes, krystallisirtes kohlensaures Natron, welches in geeigneten Räumen locker aufgeschichtet ist, Kohlensäure leitet. Unter starker Erwärmung wird die Kohlensäure aufgenommen und der Ueberschuss an Wasser ausgeschieden.

Die preussische und östreichische Pharmakopöe gestatten den Ankauf des fabrikmässig dargestellten, von neutralem Salz, schwefelsaurem Natron, Chlornatrium, so wie Metallen freien, daher nicht alkalisch reagirenden, schwefelsaure Magnesia nicht fällenden, mit Schwefelwasserstoff u. s. w. sich nicht verändernden Salzes. Die bair. und sächs. Pharmakopöe schreiben vor, dasselbe aus krystallisirtem einfach kohlensaurem Natron zu bereiten, zu welchem im fein pulverisirten Zustande freie Kohlensäure geleitet wird, worauf das Salz von der entstandenen Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet wird. — Das käufliche kann übrigens auch durch Pulverisiren und Waschen mit kaltem Wasser gereinigt werden.

Es bildet entweder weisse, krystallinische Krusten, oder ein vollkommen weisses Krystallmehl, kann aber auch in geschobenen 4seitigen Tafeln krystallisiren.

Es löst sich in 13 Theilen kaltem Wasser; die Lösung reagirt nur sehr schwach alkalisch. Beim Kochen derselben entweicht Kohlensäure. Quecksilberchlorid in verdünnter Lösung gibt einen weissen, erst nach einiger Zeit sich gelbroth färbenden Niederschlag.

Es findet vielfache Anwendung als Pulvis aerophorus mit Weinsteinsäure zu Brausemischungen, zu Soda-Wasser, zu Vichy- oder Biliner Zeltchen. Auf seine Reinheit von neutralem Salz kann es sowohl durch Titrirung mit Normalkleesäure, wobei es 36,9% Natron liefern muss, als auch, nach Fresenius und Will, im Kohlensäure-Apparat geprüft werden. Im letzteren Falle muss man 52% Kohlensäure erhalten.

§. 368. 2. Schwefelsaures Natron, Natron sulfuricum, Glaube-salz, Sal mirabile Glauberi, NaO, SO_3 = 43,66 NaO / 56,34 SO_3 / 100,00.

Dasselbe wurde 1658 von dem Chemiker Glauber zuerst da-gestellt.

Es findet sich natürlich als Thenardit (NaO, SO_3) und Mirabil- ($NaO, SO_3 + 2HO$), als Efflorescenz, mehlartig, im Steinsalz- und Gyp-gebirge, auch auf Lava. Gelöst in Wasser oft in beträchtlichen Meng- neben Bittersalz in verschiedenen Mineralquellen, z. B. Saidschütz, Pülln- Karlsbad, und in den Salzseen Ungarns und Aegyptens; ferner als Bro-gniartin ($CaO, SO_3 + NaO, SO_3$) u. s. w.

Das Glaubersalz wird meistens als Nebenproduct anderer Operation- erhalten, so bei der Darstellung der Salzsäure, der Salpetersäure a- Natronsalpeter, bei der Gewinnung von kohlensaurer Magnesia, fern- aus der Mutterlauge und den Pfannensteinen vieler Salinen, endlich au- bei manchen metallurgischen Operationen.

Das im Handel vorkommende Salz muss deshalb, bevor es zum medicinisch- Gebrauche verwendet werden darf, durch mehrmaliges Umkrystallisiren (bis, ter d- puratum) gereinigt und schliesslich noch auf etwaige Verunreinigungen (Metallsalz- Kalk, Magnesia, doppelt schwefelsaures Natron, Ammoniak und Chlorgehalt) gepr- werden. — Nach der sächsischen Pharmakopöe stört man die Bildung grosser Kr- stalle durch Umrühren. Die sich bildenden kleinen Krystalle schliessen dann wenig- Unreinigkeiten der Mutterlauge ein. Jedenfalls wäscht man das umkrystallisirte Sa- auf einem Trichter noch mit kaltem Wasser ab.

Mit 10 Aequiv. Krystallwasser = 56%, schiesst das Glaubersalz i- klinorrhombischen wasserhellen Prismen oder beim fortwährenden Um-rühren in nadelförmigen Krystallen an, die beim Liegen an trockner Luf- schneller in höheren Temperaturen, zu einem weissen Pulver (Natro- sulfur. dilapsum) zerfallen. Das krystallisirte Glaubersalz löst sic- in 8 Theilen Wasser von 0°, dagegen schon in 2 Theilen Wasser vo- 20° und in 1 Theil von 25°. Bei + 33° bedarf es nur 1/3 Wasser zu- Lösung. Von diesem Temperaturgrade an aufsteigend nimmt die Lös-lichkeit desselben in wärmerem Wasser wieder ab, in der Art, dass ein- bei + 33° gesättigte Lösung bei Erhöhung der Temperatur einen The- des Salzes wasserfrei als weisses Pulver absetzt. (Misslichkeit desselbe- bei Destillationen wegen heftigen Stossens.) — In stärkerem Weingeis- (0,85 spec. Gew.) ist das Glaubersalz unlöslich; Weingeist von 0,87 lös- bei 15° 7/10000, und solcher von 0,905 löst 38/10000 auf.

Das wasserfreie schwefelsaure Natron bildet rhombische Oktaeder- Das Glaubersalz schmeckt bitter salzig, findet in der Medicin vielfach- Anwendung und macht neben 1/8 kohlensaurem Natron und 1/32 Koch-salz den Hauptbestandtheil des Karlsbader Salzes (Sal Thermarum

Carol.) aus. — Mit Weinstein und kohlensaurem Natron bildet es das Seidlitz-Pulver.

Das doppelt schwefelsaure Natron, Natron sulf. acidum,

$$NaO, SO_3 + SO_3 HO = \begin{array}{r l} 52{,}82 & NaO \\ 66{,}66 & SO_3 \\ 7{,}52 & HO \\ \hline 100{,}00, & \end{array}$$

entsteht ganz wie das entsprechende Kalisalz. Es kann auch, gleich diesem, wasserfrei, oder wasserhaltig, mit 3 Aequiv. HO, und zwar in ziemlich grossen, wasserhellen, beständigen Krystallen, erhalten werden.

3. Unterschwefligsaures Natron, Natron subsulfurosum, §. 369.

$$NaO, S_2O_2 = \begin{array}{r l} 34{,}83 & NaO \\ 65{,}17 & S_2O_2 \\ \hline 100{,}00. & \end{array}$$

Dieses in der Photographie häufig in Anwendung kommende Salz kann nach den, bei der unterschwefligen Säure (S. 173) bereits angegebenen Methoden dargestellt werden.

Im Grossen wird es in den chemischen Fabriken jetzt meistens dadurch gewonnen, dass in eine Auflösung von 5fach Schwefelnatrium so lange schweflige Säure geleitet wird, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, oder indem man eine Auflösung von neutralem schwefligsaurem Natron mit Schwefel oder Schwefelnatrium-Lösung bis zur Entfärbung kocht und dann zur Krystallisation verdampft.

Grosse, wasserhelle, 5 Aequiv. HO enthaltende rhomboid. Prismen, die beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung nimmt frisch gefälltes Chlorsilber, ferner Jod- und Bromsilber, so wie Quecksilberoxyd, auf und wirkt bei Anwesenheit freier Salzsäure u. s. w. stark reducirend.

4. Schwefligsaures Natron, Natron sulfurosum, NaO, SO_2, wird durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in Natronhydrat oder feuchtes kohlensaures Natron erhalten. §. 370.

Beim Kochen zersetzt sich die Lösung unter Bildung von schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium.

Es krystallisirt in monoklinoëdrischen Prismen und besitzt nach Muspratt 10 Aequiv. HO.

Leitet man überschüssige schweflige Säure ein, so entsteht ein saures Salz, welches durch Weingeistzusatz abgeschieden werden kann.

Beide Salze sind gleich dem unterschwefligsauren Natron als Antichlor bekannt, indem sie sich mit freiem Chlor oder mit den Bleichsalzen zersetzen und dadurch die Wirkung des Chlors aufheben.

§. 371. 5. Phosphorsaures Natron, Natron phosphoricum, 2 Na(

$$\text{HO, PO}_5 = \begin{array}{r} 43{,}66\ \text{NaO} \\ 6{,}34\ \text{HO} \\ 50{,}00\ \text{PO}_5 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Dieses Salz, das gewöhnliche phosphorsaure Natron g nannt, kann entweder aus dem Acid. phosph. purum, oder aus der u reinen Knochenphosphorsäure dargestellt werden. In beiden Fällen wi so viel reines kohlensaures Natron zu der verdünnten, kochenden Säu gesetzt, bis die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction zeigt, u dann zur Krystallisation verdampft.

Die preussische Pharmakopöe will das Acid. phosph. pur. mit dem gleichen G wichte Wasser verdünnt und auf 3 Theile dieser Mischung 1 Theil kryst. kohle saures Natron angewendet wissen. Die bairische und sächsische Pharmakopöe wend Acid. phosph. ex ossibus an, das mit kohlensaurem Natron schwach übersättigt wir Dabei werden Kalk und Magnesia gefällt, und es kann dann das Salz durch U krystallisiren noch gereinigt werden. Die östreichische Pharmakopöe gestattet d Ankauf aus Fabriken, wo es ebenfalls aus der Knochenphosphorsäure bereitet wir In letzterem Falle ist es auf Schwefelsäure, Kohlensäure, Kalk, Magnesia, Chlor u namentlich auf Arsenik zu prüfen, welcher letztere von unreiner Schwefelsäu herrühren kann. Auch Eisen und Kupfer kann in dem käuflichen enthalten sein.

Das phosphorsaure Natron krystallisirt mit 24 Aequiv HO in gla glänzenden monoklinoëdrischen Säulen und Tafeln, besitzt einen schwac salzigen Geschmack, verwittert durch allmähligen theilweisen Verlust vo 10 Aequiv. Krystallwasser, ohne zu zerfallen, wobei es weiss und u durchsichtig wird. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasse nach Verlust desselben geräth es in feurigen Fluss, wobei es auch sei basisches Wasser verliert und zu pyrophosphorsaurem Natron (2 Na O PO_5) wird. Es löst sich in 4 Theilen kaltem und 2 Theilen kochende Wasser. In Weingeist ist es unlöslich. Die wässrige Lösung reagi schwach alkalisch und nimmt je nach ihrem Gehalte verschieden gross Mengen von Kohlensäure auf.

Durch Glühen mit 1 Aequiv. kohlensaurem Natron oder Zusatz vo Natronhydrat zur wässrigen Lösung und Eindampfen zur Krystallisatio entsteht das phosphorsaure Natron von der Formel 3 NaO, PO_5 + 24 aq welches in dünnen 6seitigen Säulen mit flachen Enden anschiesst, be 15° C. in 5 Theilen Wasser sich löst, bei + 77 in seinem Krystall wasser schmilzt, in wässriger Lösung viel Kohlensäure aufnimmt un sowohl durch diese, als alle übrigen Säuren je nach der Menge der Säur in das Salz 2 NaO, HO, PO_5, oder bei stärkeren Säuren selbst in saure phosphorsaures Natron übergeht.

Dieses letztere, nach der Formel NaO, 2 HO, PO_5 + 2 aq zu sammengesetzt, erhält man am reinsten, wenn man der Auflösung de

gewöhnlichen phosphorsauren Natrons so lange Phosphorsäurehydrat zusetzt, bis dasselbe Kalk- oder Barytsalze nicht mehr fällt, und dann zur Krystallisation eindampft. Es bildet gerade, rhombische in Wasser sehr leicht lösliche Säulen.

Alle drei Salze enthalten die dreibasische Phosphorsäure und geben mit salpetersaurem Silberoxyd gelbe Niederschläge von $3\,AgO, PO_5$. Während bei dem letzteren und dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron die abfiltrirte Flüssigkeit sauer reagirt, reagirt sie bei dem Salz $3\,NaO, PO_5$ neutral.

Auch mit den früher abgehandelten beiden anderen Phosphorsäuren, der Pyro- und Metaphosphorsäure, bildet das Natron Salze, und zwar mit ersterer zwei, mit letzterer eines. Alle drei fällen Silberlösung weiss. Das metaphosphorsaure Silberoxyd wird beim Erwärmen harzig und löst sich in überschüssigem metaphosphorsaurem Natron auf. — Das metaphosphorsaure Natron kann übrigens in mehreren theils amorphen, theils krystallinischen Modificationen erhalten werden.

6. Arsensaures Natron kann wie das phosphorsaure Salz in §. 372.
drei verschiedenen Verhältnissen dargestellt werden, und zwar mit 3, mit 2 und mit 1 Aequiv. Natron. Alle drei sind den entsprechenden phosphorsauren Verbindungen isomorph.

Das arsensaure Natron mit 2 Aequiv. fixer Basis hat bei 0° krystallisirend die Formel $2\,NaO, HO, PO_5 + 24\,aq$, dagegen bei $+ 20°$ C. nur 16 aq. Es bildet grosse monoklinoëdrische Tafeln.

7. Salpetersaures Natron, Natron nitricum, Natron- §. 373.
Salpeter, cubischer oder Chili-Salpeter, $NaO, NO_5 = \begin{array}{r} 36{,}47\ NaO \\ 63{,}53\ NO_5 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Dieses Salz findet sich in sehr bedeutenden Mengen in Chili, wo es mit verhältnissmässig geringen Mengen (2—6 %) anderer Salze, z. B. jodsaurem Natron u. s. w., verunreinigt gegraben wird. Durch Umkrystallisiren kann es leicht rein erhalten werden, was nach den Pharmakopöen zur Darstellung des Natron nitric. depuratum durch Auflösen desselben in 1 bis 1 ½ Theilen kochendem destillirtem Wasser zu geschehen hat. Die beim Erkalten anschiessenden Krystalle werden noch mit etwas kaltem Wasser abgewaschen und dann getrocknet. Es muss möglichst frei von Kalk, Magnesia, Jod, Schwefelsäure und Chlor sein.

Farblose, wasserfreie Rhomboëder von bitter-salzigem Geschmack, in 1 ½—2 Theilen kaltem, in weniger als seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser löslich. Schmilzt beim Erhitzen unter Abgabe von Sauerstoff, verpufft weniger stark mit Kohle als Kalisalpeter, zieht hygroskopische Feuchtigkeit aus der Luft an und ist daher zur Schiesspulverfabrikation nicht brauchbar, wird aber häufig zur Darstellung der Salpetersäure verwendet.

8. Chlorsaures und jodsaures Natron sind gleich dem vorige Salze krystallwasserfrei und werden wie die entsprechenden Kalisalz erhalten.

§. 374. 9. Borsaures Natron kann in mehreren Verhältnissen dargestel werden:

a) Neutrales borsaures Natron, $NaO, BO_3 + 4\,aq$, durc Zusammenschmelzen von gleichen Aequiv. Borsäure und kohlensaure Natron und Lösen in Wasser.

b) Doppelt borsaures Natron, Borax, $NaO, 2\,BO_3 + 10\,a$ findet sich natürlich als Tinkal in Tibet und Indien und wird durch Un krystallisiren gereinigt. Sehr viel Borax wird auch durch Sättigung de in Toscana (vergl. S. 245) gewonnenen Borsäure mit kohlensaurem Natro dargestellt.

Monoklinometrische Prismen von alkalischem Geschmack, in 2 Theile kochendem, in 10—12 Theilen kaltem Wasser löslich. Fast unlöslic in Alkohol. Beim Erhitzen bläht sich das Salz durch Entweichen de Krystallwassers auf und schmilzt schliesslich zu einem klaren Glase (Bora glas). Seine Anwendung in der analytischen Chemie zur Bildung vo gefärbten Gläsern mit gewissen Metalloxyden, so wie die Verwendun beim Löthen von Metallen, beruht auf dem Vermögen desselben, Metall oxyde durch seine freie Borsäure zu lösen, damit gefärbte Verbindunge zu bilden, und andererseits die zu löthende Metallfläche von der Oxyd schichte zu befreien, welche die Vereinigung der Metallflächen unmög lich machen würde.

Man kennt ferner noch eine in Oktaedern krystallisirte Modificatio des Borax, oktaedrischer Borax genannt, die sich aus heissen concen trirten Lösungen abscheidet und 5 Aequiv. Krystallwasser enthält.

Ein vierfach borsaures Natron, $NaO, 4\,BO_3 + 10\,aq$, ent steht beim Kochen von Borax mit Salmiak.

Ein sechsfach borsaures Natron durch Sättigen von Borax lösung mit Borsäure.

§. 375. 10. Kieselsaures Natron existirt gleich dem kieselsauren Kal in mehreren Verhältnissen. Beide zusammen, in der Regel noch mi kieselsaurem Kalk und Spuren von Eisen, Mangan, Bleioxyd u. s. w. bilden die verschiedenen Glassorten, die gewöhnlich durch Zusammen schmelzen von Sand mit Potasche, oder Soda, Glaubersalz und Kohle Kalk erhalten, und wobei zur Entfärbung (d. h. höheren Oxydation de Metalloxyde oder Verbrennung organischer Stoffe) häufig Salpeter, Braun stein, arsenige Säure zugesetzt werden (Bouteillenglas, Fensterglas, Flint glas, Crownglas, Strass, Ueberfangglas, gefärbte Gläser, Milchglas, Hohl und Tafelglas u. s. w.).

Das Kaliglas ist härter und schwerer schmelzbar, als das Natron-

las. Je mehr Alkali ein Glas enthält, desto weniger dauerhaft gegen hemische Agentien und desto leichter schmelzbar ist dasselbe.

(Das Nähere der Glasfabrikation u. s. w. gehört dem Gebiete der 'echnologie an und muss hier übergangen werden.)

11. Chlornatrium, Kochsalz, salzsaures Natron, Natron §. 376. muriaticum, Na Cl = 39,31 Na
60,69 Cl
100,00.

Aeusserst verbreitet und oft in grossen Mengen a's Steinsalz, in oolquellen u. s. w. Es ist ein Bestandtheil des Meerwassers und der ,eisten selbst süssen Quellwässer. Auch im pflanzlichen und thierischen rganismus ist es vorhanden.

Es wird im Grossen entweder bergmännisch als Steinsalz ge- onnen, oder die natürlichen oder künstlichen Soolen werden ach vorgängiger Reinigung von Kalksalzen, Magnesia und Eisen und ach stattgehabter freiwilliger Verdunstung eines grossen Theiles des ösungsmittels (Gradiren) durch Abdampfung versotten, wobei das ochsalz in der Wärme anschiesst. Die namentlich in der warmen utterlauge leichter löslichen Bestandtheile bleiben mit etwas Kochsalz ı Lösung und geben dann bei weiterem Einsieden Viehsalz, Dung- alz und beim Erkalten oft Glaubersalz und Bittersalz. Aus dem Meer- asser wird Kochsalz (Meersalz) durch Sonnenwärme oder Gefrieren- ssen in flachen Bassins und nachheriges Abdampfen gewonnen.

Das Chlornatrium krystallisirt in wasserfreien Würfeln, die meist ı treppenförmig vereinigten Pyramiden aggregirt sind. Auch in Oktaedern, amentlich bei Anwesenheit von Harnstoff und einigen anderen organischen örpern, schiesst es oft mikroskopisch an. Setzt man aber eine gesättigte ösung desselben in Wasser einer Temperatur von —6° C. aus, so kry- allisirt es mit 4—6 Aequiv. Krystallwasser in 6seitigen Tafeln, welche ber 0° zerfliessen und beim Verdunsten wasserfreies Salz in Würfeln lie- rn. — Es ist in kochendem und kaltem Wasser fast gleich löslich, und var braucht es nicht ganz 3 Theile Wasser. Eine gesättigte Auflösung esselben enthält 26,5 % Salz. Reines Kochsalz wird an der Luft nicht ucht, sondern nur solches, welches Chlormagnesium oder Chlorcalcium ıthält. In absolutem Alkohol ist es unlöslich, dagegen löslich in Wein- eist, je nach dessen Stärke (Fuchssche halymetrische Weingeistprobe). ı starker Glühhitze ist es schmelzbar und unzersetzt flüchtig.

Das gewöhnliche Kochsalz enthält häufig noch Chlorcalcium, Chlor- agnesium und schwefelsaure Salze.

Die Verbindungen des Natrium mit Brom, Jod, Fluor, Kiesel- uor, ferner mit Schwefel u. s w., sind ganz den Verbindungen des alium mit diesen Elementen entsprechend.

§. 377. Wie die Kali-Salze, so sind auch, mit Ausnahme einiger kieselsaur Salze, fast alle Natron-Salze leicht in Wasser löslich. Nur das antimo saure Natron ist schwer löslich. Ausser dem antimonsauren Ka hat man daher keine fällenden Reagentien für Natron. Mit diesem R agens entsteht in nicht zu verdünnten neutralen oder schwach alkalisch Lösungen ein namentlich bei langsamer Ausscheidung krystallinischer N derschlag von antimonsaurem Natron. Saure Lösungen müss vorher mit Kali neutralisirt werden. Alkalische Erden oder Metallsal müssen entfernt sein. — Auch Kieselfluorwasserstoffsäure g in nicht zu verdünnten Natronlösungen eine gelatinöse, unter dem M kroskop krystallinische Fällung von Kieselfluornatrium (3 Na Fl + 2 Si Fl

Die Natronsalze ertheilen endlich der Weingeist-, Löthrohr- od farblosen Gasflamme eine intensiv gelbe Färbung.

Zur Auffindung geringer Mengen von Natron neben Kali ve setzt man nach Smith mit Platinchlorid, lässt, im Falle eine Fällu entsteht, absetzen und nimmt einen Tropfen der wässerigen Lösung unt das Mikroskop. Nach dem freiwilligen Verdunsten sieht man am Rand des Tropfens die nadelförmigen Krystalle des Natriumplatinchlori mit schiefen Endflächen. Diese sind zu gleicher Zeit sehr stark depola sirend und geben glänzende prismatische Farben mit dem Polarisation apparat des Mikroskopes.

§. 378. Zur quantitativen Bestimmung des Natrons können diene schwefelsaures Natron, salpetersaures und kohlensaur Natron und Chlornatrium.

Alle, mit Ausnahme des salpetersauren Natrons, können geglüht u nach dem Erkalten gewogen werden. Bei der Bestimmung als schwef saures Natron wird überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Ar moniak neutralisirt und das schwefelsaure Ammoniak durch Glühen entfern

Kommen, was sehr häufig der Fall ist, Natron- und Kalisalze neb einander vor, so verwandelt man beide in Chlormetalle, indem man, fal Phosphorsäure, Schwefelsäure, Borsäure oder Kieselsäure vorhanden sin diese zuerst entfernt, darauf mit Salzsäure abdampft und glüht. Au Salpetersäure kann durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure zerset und entfernt werden. Hat man beide als Chlormetalle, so werden s nach dem Glühen gewogen, in möglichst wenig Wasser gelöst und m einer concentrirten Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss im Wa serbade zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wird mit 80° Weingeist übergossen, öfter umgerührt, und endlich das unlösliche Kalium platinchlorid auf einem gewogenen trockenen Filter gesammelt. Inde man aus dem Gewichte dieses letzteren (vergl. Kali) die Menge des Chlo

kalium berechnet, ergibt sich die Menge des Chlornatrium aus der Differenz.

Oder man wägt beide als Chlormetalle oder schwefelsaure Salze, löst sie in Wasser und bestimmt die Gesammtmenge des Chlors oder der Schwefelsäure durch salpetersaures Silber oder Chlorbaryum und berechnet daraus die Menge der beiden Alkalien nach der sogenannten indirecten Methode.

Es verhält sich nämlich die Differenz zwischen dem Aequiv. des Chlorkalium und dem des Chlornatrium = 16,2 zu dem Aequiv. des Chlornatrium = 58,5, wie die gefundene Differenz zwischen der aus dem gefundenen Chlor berechneten Menge von Chlorkalium zu dem in dem Gemenge beider Salze enthaltenen Chlornatrium.

Gesetzt z. B., man hätte beide als Chlormetalle gewogen und gefunden 1,500 Grm. Ka Cl + Na Cl; das darin weiter bestimmte Chlor hätte betragen: 0,822 Grm.; so ist:

$$\overset{\text{Cl}}{35{,}5} : \overset{\text{Ka Cl}}{74{,}7} = \overset{\text{Cl}}{0{,}822} : x$$

$$x = 1{,}731.$$

Nun ist aber die Differenz zwischen 1,731 und 1,500 = 0,231, und man erhält daher die weitere Proportion:

$$\overset{\text{Diff.}}{16{,}2} : \overset{\text{Na Cl}}{58{,}5} = \overset{\text{Diff.}}{0{,}231} : x$$

$$x = 0{,}834.$$

Mithin 0,834 Na Cl und
0,666 Ka Cl
1,500 Ka Cl + Na Cl.

Oder kürzer, multiplicirt man den gefundenen Chlorgehalt mit 2,1052, zieht von dem Producte die Summe der Chlormetalle ab und multiplicirt den Rest mit 0,3628, so erhält man die Menge des Chlornatrium.

Wäre gleichzeitig auch noch Ammoniaksalz neben Kali und Natron zugegen, so können die 3 Chlormetalle nach dem Trocknen und Wägen geglüht und aus dem Gewichtsverluste das Chlorammonium gefunden werden.

Sind aber, wie dieses bei thierischen Untersuchungen oft der Fall ist, auch noch organische Farbstoffe u. s. w. anwesend, dann werden Kali und Ammoniak zusammen mit Platinchlorid gefällt, der Niederschlag gewogen und geglüht, das Chlorkalium mit Wasser ausgezogen und durch Abdampfen und Glühen bestimmt. Indem man es aus dem Chlorkalium wieder auf Kaliumplatinchlorid berechnet und von dem Gesammtplatinniederschlage abzieht, erhält man die Menge des Ammoniumplatinchlorids, damit aber durch Rechnung die Menge des Chlorammonium. Aus der Differenz von Chlorkalium und Chlorammonium mit dem anfänglichen Gesammtgewicht ergibt sich die Menge des Chlornatrium.

Lithium, Li = 6,95.

§. 379. Dieses Metall, als medicinisch und pharmazeutisch ohne besondere Wichtigkeit, kann hier nur kurz behandelt werden. Es wurde 1817 von Arfvedson entdeckt und findet sich in einigen Mineralien, z. B. im Triphyllin, Lepidolith, Petalit u. s. w., dann in mehreren Mineralquellen in geringen Spuren, z. B im Karlsbader und in mehreren anderen Mineralwässern.

Das reine Lithium ist von Bunsen mittelst einer Kohlenzink-Batterie von 4—6 Elementen dargestellt worden, indem er den elektrischen Strom von einer Kohlenspitze zu einem stricknadeldicken Eisendraht durch schmelzendes Chlorlithium gehen liess. An dem Eisendraht scheidet sich reducirtes Lithium ab, welches dann unter Steinöl abgelöst und aufbewahrt wird.

Es ist silberweiss, von 0,589 spec. Gewicht, gelblich anlaufend, sehr zähe, so dass es zu Draht gezogen werden kann, bei gewöhnlicher Temperatur schweissbar, schmilzt bei 180°; bei Rothglühhitze ist es nicht flüchtig. Verbrennt in Sauerstoff, Chlor, Joddampf und auf brennendem Schwefel mit glänzend weissem Licht. Auf Wasser oxydirt es sich, ohne zu brennen. Von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird es unter heftiger Wasserstoffentwicklung gelöst. Auf Salpetersäure oxydirt es sich mit grosser Heftigkeit.

Es bildet mit Sauerstoff ein Lithiumoxyd, Li O, und ein Lithiumhyperoxyd; ferner Lithiumoxydhydrat, Li O, HO, welches schwerlöslich in Wasser ist.

Die wichtigeren Salze desselben sind:


§. 380. 1. Kohlensaures Lithion, $LiO, CO_2 = \begin{array}{r} 40{,}47\ LiO \\ 59{,}53\ CO_2 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Zu seiner Darstellung wird Lepidolith (aus Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kali, Lithion, 3—4 % Natron und Fluor bestehend) geglüht und dann mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Nach Austreibung des entstandenen Siliciumfluorids wird so lange fort erhitzt, bis alle überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, dann mit Wasser behandelt, die erhaltene Lösung mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und gekocht. Eisenoxyd, Thonerde, etwaiges Mangan und Bittererde fallen dadurch nieder. Man filtrirt, dampft zur Trockne ein, löst abermals in wenig Wasser, fällt mit kohlensaurem Ammoniak und wäscht den Niederschlag mit etwas Wasser aus.

Aus dem Triphyllin von Bodenmais (FeO, MnO, LiO und PO_5) kann durch Behandlung mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, Fällung

von Eisen und Mangan nebst Spuren von Kalk mit Ammoniak, Zusatz von Eisenchlorid bis zur Ausfällung sämmtlicher noch in Lösung befindlicher Phosphorsäure, Abdampfen, abermaligen Zusatz von Ammoniak, dann Filtration, Eindampfen und Zusatz von kohlensaurem Ammoniak das kohlensaure Lithion gefällt werden.

Das kohlensaure Lithion ist in etwa 100 Theilen Wasser löslich. Die Lösung reagirt alkalisch. Es stellt ein weisses, lockeres Pulver dar, welches bei starkem Glühen schmilzt.

Es wurde bei Lithiasis empfohlen und kann zur Darstellung der übrigen Salze dienen, von denen hier noch zu nennen sind:

2. Das schwefelsaure Lithion, LiO, SO_3, in farblosen monoklinoëdrischen Tafeln krystallisirend, in 2—3 Theilen Wasser löslich, schmelzbar.

3. Das salpetersaure Lithion, LiO, NO_5, zerfliesslich.

4. Das neutrale phosphorsaure Lithion, $2\,LiO, HO, PO_5$, schwer löslich.

5. Das saure phosphorsaure Lithion, $LiO, 2\,HO, PO_5$, leicht löslich.

6. Das phosphorsaure Natron-Lithion, $3\left\{\begin{matrix}LiO\\NaO\end{matrix}\right., PO_5$, schwer löslich.

7. Das Chlorlithium, $LiCl$, zerfliessliches, weisses, in Würfeln krystallisirendes Pulver, schmelzbar, in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich.

§. 381. In analytischer Beziehung ist die Bildung von kohlensaurem und phosphorsaurem Lithion durch Zusatz von kohlensaurem oder phosphorsaurem Ammoniak oder Natron (natürlich nach Entfernung von Kalk, Magnesia u. s. w.) ein Mittel zur Erkennung. Wäre die Lösung zu verdünnt, so dampft man mit obigen Reagentien ab und behandelt dann mit kaltem Wasser. Die Lithionsalze färben ferner die brennende Weingeist- oder Leuchtgasflamme carminroth. Natron verdeckt die Färbung. Bei Anwesenheit von Kali und Natron neben wenig Lithion ist es am besten, das Gemenge der Chlormetalle mit Alkohol und Aether zu extrahiren und zu verdampfen.

§. 382. Zur quantitativen Bestimmung von Lithion kann dasselbe zuerst als Chlorlithium von Chlorkalium und Chlornatrium durch eine Mischung von Alkohol und Aether getrennt werden. Dann fällt man dasselbe mit einer Mischung von phosphorsaurem Natron und Aetznatron kochend, dampft ein, lässt erkalten, setzt ein gleiches Volumen Ammoniak zu, filtrirt und wäscht mit Ammoniak gut aus. Der Rückstand ist $3\,LiO, PO_5$ und ist in 2539 reinem Wasser und in 3920 ammoniakhaltigem löslich und enthält in 100 Theilen 38,71 % Lithion.

Das Lithium gehört nach seiner geringen Schwere und nach de Leichtlöslichkeit seines schwefelsauren Salzes zu den eigentlichen Alkal metallen, während es andererseits durch die schwerere Löslichkeit seine Oxydhydrates, seines kohlensauren und seines phosphorsauren Salze so wie durch die Zerfliesslichkeit seiner Chlor-Verbindung, sich den a kalischen Erdmetallen anschliesst.

II. Gruppe. Alkalische Erdmetalle.

Ihre Oxyde sind in Wasser theils schwer, theils unlöslich. Die rein Schwefel-Verbindungen sind in Wasser leicht löslich. Beide Verbindungs stufen reagiren alkalisch. Die Oxysulfide derselben sind in Wasser schwe löslich. Die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Salze sind unlös lich, die sauren dagegen löslich.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen die Salze dahe nicht, wohl aber neutrale kohlensaure und phosphorsaure Alkalien.

Den Uebergang zur III. Gruppe macht das Magnesium.

Baryum, Ba = 68,59.

§. 383. Die sogenannte Baryt- oder Schwererde (von βαρύς, schwer) wurd 1774 von Scheele entdeckt, das Metall aber von Davy 1808 zuers auf galvanischem Wege dargestellt. Die Barytverbindungen finden sic in der Natur nicht sehr verbreitet, aber bisweilen in beträchtliche Mengen als schwefelsaurer Baryt (Schwerspath), als kohlensaurer Bary (Witherit) und in einigen Silicaten.

Das Baryum erhielt Bunsen auf galvanischem Wege durch An wendung eines amalgamirten Platindrahtes als Polende einer Zersetzungs zelle, deren einer Pol durch die innere Fläche eines Kohlentiegels ge bildet wurde, welcher in einem Porzellantiegel stand, mit Salzsäure gefüll war und mittelst eines Wasserbades heiss erhalten wurde. Eine in diesen Tiegel stehende, zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit bestimmte klein Thonzelle enthielt als zweiten Pol den amalgamirten Platindraht. Die zu zersetzende Barytverbindung war ein mit schwach salzsaurem Wasse angerührter Chlorbaryumbrei bei 100°. Es wurde als silberweisses, festes, sehr krystallinisches, an der Luft unter Bildung von Barythydrat sich stark erhitzendes Amalgam erhalten, welches in einem ausgeglühten Kohlenschiffchen, in einem Wasserstoffstrom erhitzt, das Baryum als eine aufgeblähte, dunkel angelaufene, in den Blasenräumen oft silberweiss

glänzende Masse hinterliess. Es zersetzte das Wasser unter Wasserstoffentwicklung.

Verbindungen des Baryums mit Sauerstoff und Wasser.

a) Baryumoxyd, BaO, darstellbar durch heftiges Glühen von salpetersaurem Baryt, oder durch Glühen einer Mischung von kohlensaurem Baryt und Kohle. Poröse, graulich weisse, mit Wasser sich sehr erhitzende Masse von geschmolzenem Ansehen, beim Glühen in Sauerstoff oder Luft bei + 300° 1 Aequiv. Sauerstoff absorbirend und sich in §. 384.

b) Baryumhyperoxyd, BaO_2, verwandelnd, welches graugrün und in Wasser fast unlöslich ist, sich aber mit einem Theile desselben zu einem weissen, wenig löslichen Hydrat verbindet, welches beim Kochen unter Sauerstoffentwicklung in Baryumoxydhydrat übergeht.

Den Ausgangspunkt für die Darstellung sämmtlicher Baryt-Verbindungen bildet meistens der natürlich vorkommende schwefelsaure Baryt oder Schwerspath. §. 385.

Derselbe wird fein pulverisirt, geschlämmt und mit dem vierten Theil seines Gewichtes feingepulverter, mit Wasser und etwas Salzsäure ausgekochter, dann wieder getrockneter Kohle, oder auch mit Kohle und Colophonium, Mehl u. s. w., gemengt. Man setzt hierauf so viel Leinöl zu, dass das Ganze eine dicke Paste wird, und formt daraus platte, konische Stücke, die man bei gelinder Wärme trocknet. Diese legt man nun in einen irdenen, unglasurten Topf und lässt ihn bei einem Hafner in den Brennofen mit einsetzen, in welchem das Thongeschirr gebrannt wird. Kleinere Mengen kann man auch in einem bedeckten Tiegel im Windofen glühen. Die geglühte Masse ist ein Gemenge von Schwefelbaryum, unzersetztem schwefelsaurem Baryt und unverbrannter Kohle und dient zur Darstellung der übrigen Baryt-Präparate.

Barythydrat, BaO, HO + 8 aq, gewinnt man durch Ausziehen des rohen Schwefelbaryums mit Wasser und Kochen mit Kupferoxyd, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, keine schwarze oder braune, sondern eine rein weisse Fällung gibt. Ist dieser Punkt erreicht, so filtrirt man rasch in ein verschliessbares Glas. Beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung krystallisiren grosse, wasserhelle, tafelförmige Krystalle des Barythydrats, von denen man die Mutterlauge abgiesst. Dieselben werden rasch zwischen Fliesspapier abgetrocknet und in einem gut verschliessbaren Gefässe aufbewahrt. Die Mutterlauge kann entweder durch Eindampfen in einer Retorte noch zu neuer Krystallbildung gebracht, oder auch als Barytwasser (Aqua Barytae) verwendet werden. Auch aus salpetersaurem Baryt lässt sich entweder durch starkes Weissglühen für sich, oder nach vorausgegangenem Zusatz von nicht ganz der Hälfte Eisenfeilspähnen, dann Auskochen mit Wasser §. 386.

Barythydrat darstellen. Doch kann es auf diesem Wege leicht noc etwas Salpetersäure enthalten.

Endlich gibt auch kohlensaurer Baryt, mit reiner Kohle oder Kie russ und Stärkekleister geglüht, eine Masse, die beim Auskochen rein Barythydrat liefert.

Das Barythydrat löst sich in 2 Theilen kochendem und in 20 Theile kaltem Wasser und überzieht sich an der Luft mit einer Haut von kohle saurem Baryt; die Lösung in Wasser reagirt stark alkalisch, verliert bei Glühen die 8 Aequiv. Krystallwasser, behält aber das Hydratwasser un schmilzt mit demselben zu einer krystallinischen Masse.

Mit Schwefelsäure oder Kohlensäure gibt es unlösliche Niederschläge Filtrirt man von dem mit überschüssiger Schwefelsäure erhaltenen Niede schlag ab, dampft ein und glüht, so darf kein Rückstand bleiben, wen das Barythydrat rein ist. Die wässrige Lösung der Krystalle wird häufi als Reagens angewendet, namentlich zur Trennung der Magnesia von de Alkalien, zur Ausfällung phosphorsaurer Erden und zur Entfernung vo Schwefelsäure aus Auflösungen.

Das Barythydrat, so wie alle löslichen Barytsalze, wirken giftig.

Salze des Baryts.

§. 387. 1. Kohlensaurer Baryt, Baryta carbonica, Ba O, CO $= \frac{\begin{array}{l}77,69 \text{ Ba O} \\ 22,31 \text{ CO}_2\end{array}}{100,00}$, wird erhalten, wenn die Lösung des rohen Schwefel-baryums, oder auch des Chlorbaryums u. s. w., mit einem löslichen kohlensauren Alkalisalze gefällt wird, oder wenn man in Barytwasser Kohlensäure einleitet, kocht und filtrirt.

Weisser, amorpher, in Wasser fast unlöslicher (1 Theil in 14000 Theilen Wasser) Niederschlag. In der Weissglühhitze schmelzend und dabei langsam seine Kohlensäure verlierend. — Löst sich in Wasser, welches freie Kohlensäure oder Ammoniaksalze enthält, etwas mehr auf. In Mineralsäuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, löslich.

§. 388. 2. Schwefelsaurer Baryt, Ba O, $SO_3 = \frac{\begin{array}{l}65,66 \text{ Ba O} \\ 34,34 \text{ SO}_3\end{array}}{100,00}$, bildet sich immer, wenn Schwefelsäure oder ein lösliches schwefelsaures Salz mit irgend einer Baryum-Verbindung zusammenkommt.

Weisser, in Wasser und Säuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure, ganz unlöslicher Niederschlag. Auch in Alkalien ganz unlöslich. Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien wird er aber unter

Bildung von kohlensaurem Baryt zersetzt, indem die Schwefelsäure sich mit den Alkalien verbindet.

3. Salpetersaurer Baryt, Baryta nitrica, BaO, NO_5, wird erhalten, wenn Schwefelbaryum-Lösung oder kohlensaurer Baryt mit verdünnter Salpetersäure, oder Chlorbaryum mit salpetersaurem Natron versetzt und die Lösung zur Krystallisation abgedampft wird. Im letzteren Falle entsteht nebenbei Chlornatrium. Krystallisirt ohne Krystallwasser in regulären Oktaedern, die in 4 Theilen kochendem und 12 Theilen kaltem Wasser löslich sind, nicht aber in Weingeist und in concentrirter Salpetersäure. — Schmilzt beim Glühen unter Abgabe von Sauerstoff und Untersalpetersäure. §. 389.

4. Chlorsaurer Baryt, BaO, ClO_5 + HO, in neuerer Zeit vielfach zur Feuerwerkerei und zur Darstellung der Chlorsäure benutzt, wird erhalten durch Neutralisation der aus chlorsaurem Kali und Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellten Chlorsäure (vergl. S. 132) mit Barytwasser, Filtriren und Abdampfen zur Krystallisation. §. 390.

Glasglänzende, in 4 Theilen Wasser von + 15° lösliche klinorrhombische Säulen; mit ¼ Schwefel gemengt und entzündet, verbrennen sie mit grünem Lichte.

5. Chlorbaryum, salzsaurer Baryt, Baryta muriat., Terra ponderosa salita, BaCl = 65,92 Ba / 34,08 Cl / 100,00. §. 391.

Dieses auch als Arzneimittel bisweilen angewendete Präparat kann aus dem rohen Schwefelbaryum durch Sättigen mit Salzsäure und Abdampfen erhalten werden.

Nach der preuss. Pharmakopöe wird dabei das rohe Schwefelbaryum nicht erst in Wasser gelöst, sondern die geglühte Masse unmittelbar mit Aqua fontana und Salzsäure behandelt, so dass ein geringer Ueberschuss von Salzsäure zugegen ist. Nach dem Filtriren und Abdampfen wird zur Ausfällung von Eisen u. s. w. noch etwas rohes Schwefelbaryum zugesetzt, von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt, mit Salzsäure schwach übersättigt und zur Krystallisation abgedampft. Die Krystalle werden mit etwas kaltem Wasser abgewaschen.

Nach der sächs. Pharmakopöe wird die mit Wasser erhaltene Lösung des Schwefelbaryum mit roher Salzsäure gesättigt und ein etwaiger Eisengehalt, der natürlich in diesem Falle nur von der Säure stammen kann, mit Ammoniak gefällt. Die erhaltenen Krystalle werden zur Entfernung etwaigen Chlorstrontiums mit Weingeist gewaschen. (Diese Methode ist jedenfalls nicht sehr zweckmässig, da rohe Salzsäure das Präparat nutzlos verunreinigt, durch ihren Schwefelsäuregehalt u. s. w. nachtheilig ist und finanziell keine Ersparung herauskommt.)

Die östreichische Pharmakopöe gestattet den Ankauf desselben, doch muss es von Kalk, Strontian und Metallen frei sein.

In der bair. Pharmakopöe ist es als Arzneimittel nicht aufgenommen.

Zur Anwendung als chemisches Reagens kann es entweder nach der Angabe der preuss. Pharmakopöe bereitet, oder auch das käufliche

durch Umkrystallisiren gereinigt werden, bis eine Lösung desselben nach vollständiger Ausfällung mit Schwefelsäure und Filtriren beim Abdampfen und Glühen keinen festen Rückstand mehr hinterlässt.

Das Chlorbaryum krystallisirt mit 2 Aequiv. Wasser in tafelförmigen Krystallen des rhombischen Systems, die bei 100° ihr Wasser verlieren, einen scharfen, unangenehmen Geschmack besitzen, sich in $2\frac{1}{2}$ Theilen kaltem und etwas mehr als 1 Theil kochendem Wasser lösen, von Weingeist dagegen nicht aufgenommen werden. In starker Glühhitze schmilzt das Chlorbaryum. In concentrirter Salzsäure ist es unlöslich. Es ertheilt brennendem Weingeist eine gelblich-grüne, bei Gehalt an Chlorstrontium aber eine rothe Farbe.

6. Jod- und Brombaryum können durch Sättigen der betreffenden Wasserstoffsäuren mit Barythydrat oder mit kohlensaurem Baryt erhalten werden. Sie sind mit Chlorbaryum isomorph, in Weingeist löslich. Ersteres Salz zersetzt sich leicht unter Freiwerden von Jod und Bildung von kohlensaurem Baryt.

§. 392. 7. Schwefelbaryum, BaS, $= \begin{array}{r} 80{,}96 \text{ Ba} \\ 19{,}04 \text{ S} \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, ist der Hauptbestandtheil des nach obiger Methode aus dem Schwerspath erhaltenen Rohproductes. Der Sonne ausgesetzt wird es im Dunkeln phosphorescirend (Bologneser Stein). Reiner erhält man das Schwefelbaryum durch Glühen von Baryt oder schwefelsaurem Baryt in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas.

Das reine Schwefelbaryum sowohl, als das rohe, geben mit Wasser gekocht eine Lösung, aus welcher sich, wenn sie nicht zu verdünnt ist, Krystalle von Barythydrat, gemengt mit Baryumsulfhydrat (BaS, HS), ausscheiden; bisweilen erhält man auch dabei eine Doppelverbindung aus 3 BaS + BaO + 28 HO, genannt Baryumoxysulfid.

Durch Kochen von Barytwasser oder Schwefelbaryum-Lösung mit Schwefel, oder bei Einwirkung der Luft auf eine Lösung des Schwefelbaryums in Wasser entsteht fünffach Schwefelbaryum, BaS_5, neben unterschwefligsaurem Baryt.

8. Phosphorbaryum bildet sich neben phosphorsaurem Baryt, wenn Phosphordampf über glühenden Baryt geleitet wird. Chokoladefarbige Masse, die mit Wasser zusammenkommend Phosphorwasserstoff entwickelt.

Analytische Nachweisung und Bestimmung der Barytsalze.

§. 393. In analytischer Beziehung sind die in Wasser und Säuren löslichen Barytsalze leicht erkennbar durch die Fällung, welche Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze, selbst Gypslösung oder eine

Lösung von schwefelsaurem Strontian in denselben, auch bei Anwesenheit von freier Säure, bewirken.

Ferner gibt Kieselfluorwasserstoffsäure in neutralen und sauren Lösungen der Barytsalze einen anfänglich kaum sichtbaren, beim allmähligen Absetzen aus der Flüssigkeit deutlicher werdenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum ($3 BaFl + 2 SiFl_3$).

Weiter bewirken in neutralen Barytsalzlösungen auch kohlensaures Ammoniak, Kali und Natron, ferner phosphorsaure Alkalien, oxalsaures Ammoniak weisse, in Salzsäure unter Zersetzung lösliche Niederschläge. — Lösliche Barytsalze färben die Weingeistflamme grüngelb.

In Säuren unlösliche Barytsalze, wie z. B. schwefelsauren Baryt, erkennt man hauptsächlich durch Schmelzen mit überschüssigem kohlensaurem Natronkali, Auslaugen mit heissem destillirtem Wasser, dann Behandlung des gut gewaschenen Rückstandes mit verdünnter Salzsäure. In der so erhaltenen Lösung erzeugt Gypssolution einen weissen Niederschlag, während die an den Baryt gebunden gewesene Säure mit dem Alkali vereint in der wässrigen Lösung enthalten ist.

Behufs der quantitativen Bestimmung wird der Baryt meistens als schwefelsaurer Baryt gefällt, abfiltrirt, geglüht (und zwar Niederschlag und Filter jedes für sich), mit wenig Schwefelsäure befeuchtet, noch einmal geglüht und schliesslich beide Glührückstände vereint gewogen. §. 394.

Die Ausfällung mit verdünnter Schwefelsäure aus saurer Lösung dient auch gleichzeitig zur Trennung des Baryts von den meisten übrigen Basen und Säuren und wird sehr häufig bewerkstelligt.

Ausserdem wird derselbe auch bisweilen als kohlensaurer Baryt oder Kieselfluorbaryum gefällt, wobei in letzterem Falle etwas Weingeist zugesetzt wird.

Strontium, Sr = 43,77.

Der Name Strontium ist gebildet von dem Mineral Strontianit, welches zuerst bei dem Dorfe Strontian in Schottland aufgefunden und darnach benannt wurde. §. 395.

1808 hat Davy zuerst das Metall Strontium dargestellt. Bunsen und Matthiessen haben dasselbe in neuester Zeit auf analoge Weise, wie das Baryum, durch Elektrolyse der geschmolzenen Chlor-Verbindung dargestellt, und Matthiessen beschreibt dasselbe als ein gelbes Metall von 2,50—2,58 spec. Gewicht, härter als Blei, auf dem Probirstein einen gold-

gelben Strich gebend, mit Wasser in der Kälte schon sich zersetzend. — Bezüglich seiner Verbindungen mit Sauerstoff und der Verbindungen des Strontiumoxydes, gewöhnlich Strontian genannt, mit Wasser, Säuren, Chlor u. s. w. stimmt dasselbe so vollständig mit dem Baryt überein, dass hier kaum etwas Näheres darüber angeführt zu werden braucht.

§. 396. Auch bei den Strontian-Verbindungen ist das natürlich vorkommende schwefelsaure Salz (Coelestin), oder das kohlensaure Strontianit genannt, der Ausgangspunkt für die übrigen Salze.

1. Der salpetersaure Strontian, $SrO, NO_5 = \frac{48,12\ SrO \quad 51,88\ NO_5}{100,00}$, ein in Wasser leicht lösliches und daraus in klinorrhombischen Tafeln mit 5 Aequiv. HO oder aus heisser Auflösung in wasserfreien Oktaedern krystallisirendes Salz, wird namentlich in der Feuerwerkerei zur Erzeugung rother bengalischer Flammen verwendet, z. B. 40 salpetersaurer Strontian, 13 gewaschene Schwefelblumen, 6 chlorsaures Kali und 2 Kohle.

2. Der schwefelsaure Strontian, $SrO, SO_3 = \frac{56,37\ SrO \quad 43,63\ SO_3}{100,00}$, ist in Wasser und Säuren schwer löslich; in 6895 Theilen kaltem und 9638 Theilen kochendem Wasser, in 474 Theilen kalter Salzsäure oder 432 Theilen kalter Salpetersäure.

3. Der kohlensaure Strontian, $SrO, CO_2 = \frac{70,14\ SrO \quad 29,86\ CO_2}{100,00}$, ist wahrscheinlich als doppeltkohlensaures Salz in einigen Mineralwässern vorhanden.

4. Chlorstrontium, $SrCl = \frac{55,24\ Sr \quad 44,76\ Cl}{100,00}$, sehr leicht in Wasser und auch in Weingeist löslich; zerfliesslich. — Die weingeistige Lösung brennt mit schön rother Flamme.

§. 397. Die rothe Färbung der Weingeistflamme, die durch sämmtliche lösliche Strontiansalze bewirkt wird, dient auch in analytischer Beziehung zur leichten Erkennung des Strontians. — Ausserdem werden die löslichen Strontiansalze gefällt durch Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze, selbst durch Gypssolution nach kurzem Stehen; ferner durch kohlensaure oder phosphorsaure Alkalien; dagegen, zum Unterschiede von Baryt, nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure.

Um Baryt neben Strontian zu erkennen, dient entweder Gyps-

solution, oder Kieselfluorwasserstoffsäure, oder Behandlung der Chlor-Metalle mit starkem Alkohol, worin sich nur Chlorstrontium löst und dann beim Anzünden schön roth brennt; auch eine Auflösung von schwefelsaurem Strontian, die nur den Baryt fällt.

Da ferner schwefelsaurer Strontian ziemlich vollständig schon durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt wird, indem sich kohlensaurer Strontian und schwefelsaures Natron bilden, so kann ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Strontian dadurch leicht zersetzt, der kohlensaure Strontian dann durch Salzsäure gelöst und mittelst Alkohol nach dem Eindampfen von den geringen Mengen von gleichfalls zersetztem und gelöstem Chlorbaryum getrennt werden.

Quantitativ wird der Strontian entweder als schwefelsaures, §. 398.
oder als kohlensaures Salz bestimmt.

Die Trennung von den Alkalien kann durch kohlensaures Ammoniak in wässriger Lösung, die Trennung von Baryt durch Kieselfluorwasserstoffsäure oder durch Digeriren der schwefelsauren Salze beider mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak und nachherige Behandlung mit Salzsäure geschehen.

Calcium, Ca = 20,0.

Das Calcium wurde 1808 zuerst von Davy, in neuester Zeit von §. 399.
Bunsen und Matthiessen als Metall dargestellt. — Es findet sich in der Natur sehr reichlich und verbreitet als kohlensaurer, schwefelsaurer, kieselsaurer, phosphorsaurer Kalk und als Chlorcalcium; letzteres in Wasser gelöst, erstere theils gelöst, theils fest; als Kalkstein, Kalkspath (CaO, CO_2), als Gyps und Anhydrit (CaO, SO_3), in zahlreichen Kalksilicaten; als Apatit, Osteolith ($3\ CaO, PO_5$) u. s. w.

Die Darstellung des Calciums, auf elektrolytischem Wege aus dem schmelzenden Chlorcalcium in analoger Weise wie bei Baryum erfolgend, lieferte dasselbe einmal in erbsengrossen Stücken von der Farbe des mit Silber legirten Goldes, frisch angefeilt von ausgezeichnetem Glanze, von der Härte des Kalkspaths, mit hakigem, etwas ins Körnige gehendem Bruche, sehr ductil. In vollkommen trockner Luft läuft es nicht an; dagegen in feuchter Luft oder mit Wasser in Berührung oxydirt es sich rasch und wird zu Kalkhydrat. — Schmilzt bei Rothglühhitze und verbrennt dann an der Luft mit äusserst intensiver Lichtentwicklung. — In concentrirter, selbst warmer Salpetersäure bleibt es blank, und erst beim Kochen tritt lebhafte Oxydation ein. Dagegen wirken verdünnte

Salpetersäure, so wie andere verdünnte Mineralsäuren, sehr heftig auf dasselbe. — In trocknem, kaltem Chlorgas wird es nur wenig verändert; beim Erhitzen darin verbrennt es unter heftigem Glühen; ebenso in Berührung mit kochendem Schwefel. In jüngster Zeit ist das Calcium von Gobin und Liés Bodart aus Jodcalcium durch Natrium reducirt und als 3 Grm. schwerer Metallregulus erhalten worden.

Sein spec. Gewicht wurde zu 1,58 gefunden.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff und Wasser.

§. 400. Mit Sauerstoff bildet das Calcium ein Oxyd, CaO, und ein Hyperoxyd, CaO_2, welches letztere durch Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu Kalkwasser in krystallinischen Blättchen sich niederschlägt.

Das Calciumoxyd, $CaO = \begin{array}{r} 71{,}42\ Ca \\ 28{,}58\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, kann im Kleinen rein durch Glühen von salpetersaurem Kalk dargestellt werden. Im Grossen gewinnt man es durch Brennen der Kalksteine in eigens dazu gebauten Flammöfen, wobei die Kohlensäure der Kalksteine in Kohlenoxydgas umgewandelt wird und entweicht, und unreines Calciumoxyd, sogenannter gebrannter Kalk oder Aetzkalk, zurückbleibt. Kommt dieser gebrannte Kalk mit Wasser zusammen, so nimmt er dasselbe unter starker Erhitzung auf (Löschen des Kalks), indem er mit demselben eine Verbindung, Kalkhydrat, CaO, HO, bildet, welche das aufgenommene Wasser erst bei Rothglühhitze wieder abgibt. Wird dieses Kalkhydrat mit so viel Wasser gemischt, dass es vollkommen klar gelöst ist, wozu etwa 800 Theile kaltes und 1000 Theile kochendes Wasser erforderlich sind, so heisst die Lösung Kalkwasser. Ist es dagegen in einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge in Suspension, so heisst die Flüssigkeit Kalkmilch, mit noch weniger Wasser Kalkbrei. Kalkmilch dient in der Tünchnerei zum Weissanstreichen, Kalkbrei mit Sand gemischt als Mörtel. Beider Wirkung beruht auf der Fähigkeit des Kalkhydrats, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen und sich in undurchsichtigen, unlöslichen und erhärtenden basisch kohlensauren Kalk umzuwandeln.

Je mehr der zur Darstellung von gebranntem Kalk verwendete Kalkstein Magnesia, Thon und Eisenoxyd enthält, desto weniger erhitzt er sich beim Zusatz von Wasser und desto weniger zähe ist der daraus bereitete Kalkbrei. Man nennt einen solchen Kalk mager im Gegensatz zu gut gebranntem reinerem Kalk, welcher fett heisst. Wird ein an Kieselsäure und Thonerde reicher Kalk sehr stark gebrannt, so löscht er sich nicht mehr mit Wasser, und man nennt ihn todtgebrannten Kalk. Es scheinen sich dabei chemische Verbindungen des Kalks und Thons mit Kieselsäure zu bilden, die kein Wasser aufnehmen.

Durch schwaches Brennen von kalk-, thon- und kieselsäurehaltigen Kalksteinen und Mergeln entsteht mit Wasser ein Mörtel, der nicht allein an der Luft, sondern auch unter Wasser in Folge der Bildung von wasserhaltigen Silicaten des Kalks und der Thonerde hart und unlöslich wird. Man nennt solche Kalke hydraulische, und während vor dem Brennen die Kieselsäure derselben in Salzsäure unlöslich war, ist sie durch das Brennen des Kalksteins in die lösliche Modification (vergl. S. 250) übergeführt worden, wird durch Wasserzusatz zu dem gebrannten Kalk verbindungsfähig, und geht daher jetzt mit Kalk und Wasser eine chemische Verbindung ein, die in Wasser unlöslich ist und darin sehr bald erhärtet.

Man kann jeden fetten Kalk in hydraulischen umwandeln, wenn man ihm gewisse Mengen von Kieselsäure und Thon, Cement genannt, zusetzt. Solche Gemenge bilden mit Wasser und Sand den hydraulischen Mörtel.

Dergleichen Cemente kommen in den nöthigen Mischungsverhältnissen von Kiesel und Thon, oft auch noch von Kali und Natron, die unterstützend wirken, natürlich vor, z. B. im Trass, Puzzuolane, oder sie werden künstlich zusammengesetzt, z. B. das römische Cement, Portlandcement; Ziegelmehl, Asche von Steinkohlen, Hohofenschlacken u. s. w. werden zur Darstellung von Cement häufig benutzt.

Das Kalkwasser ist unter dem Namen Aqua Calcis oder Aqua Calcariae officinell und wird nach der bairischen, östreichischen und preussischen Pharmakopöe aus 1 Theil gebranntem Kalk und 30 Theilen Wasser, nach der sächsischen aus 1 Theil Kalk und 16 Theilen Wasser bereitet. Natürlich ist in allen Fällen die Stärke der wirklichen Lösung gleich, d. h. es wird bei weitem nicht aller Kalk durch das Wasser gelöst. Das Kalkwasser muss gegen Zutritt von Kohlensäure verwahrt werden. Es reagirt alkalisch und besitzt einen laugenhaften Geschmack, trübt sich beim Kochen u. s. w.

Salze des Calciumoxyds.

1. Kohlensaurer Kalk, $CaO, CO_2 = \frac{\begin{array}{r} 56{,}00\ CaO \\ 44{,}00\ CO_2 \end{array}}{100{,}00}$, kommt in §. 401. der Natur sehr verbreitet vor, als Kalkspath, Doppelspath, weisser Marmor ganz rein, als Aragonit strontianhaltig, als Kalkstein, Kreide, Mergel mehr oder weniger mit anderen Stoffen gemischt, ferner im thierischen Organismus mit organischen Stoffen und phosphorsaurem Kalk gemengt. (Conchae praeparatae, Lapides cancrorum, Eierschalen u. s. w.)

Künstlich kann er rein erhalten werden durch Fällung von reinem Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von Aetzammoniak.

Der natürlich vorkommende ist dimorph, nämlich als Kalkspath in

Rhomboedern, als Aragonit in Rhombenpyramiden krystallisirt. Letztere zerfallen beim Glühen zu einem Pulver, welches die Rhomboeder-Form besitzt. Fällt man Chlorcalcium in der Kälte mit kohlensauren Alkalien, so besitzt der Niederschlag die Kalkspathformen, in der Wärme dagegen die Aragonitform. Beim Glühen in einem Luft- oder Wasserdampfstrome verliert der kohlensaure Kalk die Kohlensäure vollständig, ohne zu schmelzen. — Er ist in reinem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser als doppeltkohlensaurer Kalk auf. Daher rührt der Gehalt der meisten Quell- und Mineralwässer an diesem Salze. Ein solches Wasser scheidet beim Kochen, oder selbst bei längerem Stehen an freier Luft seinen Gehalt an kohlensaurem Kalk allmählig wieder aus. (Kesselsteine, Stalactiten, Sprudelsteine, Erbsenstein, Kalktuff.)

Der kohlensaure Kalk kann auch mit 5 Aequiv. Wasser in spitzen Rhomboedern krystallisirt erhalten werden, wenn 1 Theil Kalkhydrat mit 3 Theilen Zucker und 6 Theilen Wasser gekocht wird, wobei sich Zuckerkalk bildet, und wenn diese Verbindung nach dem Filtriren der Luft ausgesetzt wird. Die Lösung zieht dann allmählig Kohlensäure an und wandelt sich dabei in obige Verbindung um.

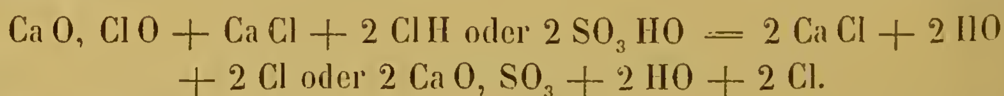
§. 402. 2. Unterchlorigsaurer Kalk, $CaO, ClO = \frac{39{,}18\ CaO}{60{,}82\ ClO}$, von

$$\begin{array}{r} 39{,}18\ CaO \\ 60{,}82\ ClO \\ \hline 100{,}00 \end{array}$$

Schönbein jüngst als Bestandtheil des Weserdorfer Flussspathes wahrscheinlich gemacht, ist der wirksame Bestandtheil des sogenannten Chlorkalks (Calcaria chlorata s. hypochlorosa), welcher neben diesem noch Chlorcalcium und Kalkhydrat nebst kohlensaurem Kalk, oft auch chlorsauren Kalk enthält.

Zu seiner Darstellung, die gewöhnlich im Grossen (meistens in den Sodafabriken) geschieht, wird Chlorgas zu feuchtem Kalkhydrat geleitet, welches dabei mittelst mechanischer Vorrichtungen öfter umgewendet wird und sich nach dem S. 130 beschriebenen Processe theilweise in unterchlorigsauren Kalk verwandelt. — Reiner und wirksamer wird das Präparat, wenn das Chlorgas in Kalkmilch geleitet wird.

Der nach ersterer Weise erzeugte Chlorkalk ist ein weisses Pulver, in Wasser theilweise löslich; die Lösung besitzt bedeutende Bleichkraft, die durch Zusatz von Säuren sehr gesteigert wird, indem dadurch Chlor sowohl aus dem unterchlorigsauren Salze, als aus dem Chlorcalcium frei wird.



$$CaO, ClO + CaCl + 2\ ClH \text{ oder } 2\ SO_3\,HO = 2\ CaCl + 2\ HO + 2\ Cl \text{ oder } 2\ CaO, SO_3 + 2\ HO + 2\ Cl.$$

Der medicinisch angewendete Chlorkalk soll nach der bairischen und preussischen Pharmakopöe mindestens 20 Procent Chlor enthalten.

Die genauere Prüfung auf den Chlorgehalt (Chlorimetrie) ist bereits auf S. 140

auseinandergesetzt worden. Eine annähernde Prüfung auf den von den Pharmakopöen verlangten Gehalt von mindestens 20 Procent Chlor besteht darin, 39 Gran trocknen Graham'schen Eisenvitriol in 2 Unzen Wasser zu lösen und andererseits 50 Gran des zu prüfenden Chlorkalks mit so viel destillirtem Wasser abzureiben, dass die milchige Flüssigkeit 100 C.-C. beträgt. Man setzt nun hiervon allmählig der Eisenvitriollösung so lange zu, bis ein herausgenommener Tropfen des gut umgerührten Gemisches auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen Ferridcyankalium keine blaue Färbung mehr gibt, sondern eine gelbe. Die jetzt verbrauchten C.-C. der Chlorkalklösung entsprechen 5 Gran Chlor, woraus sich dann der Chlorgehalt obiger 50 Gran leicht berechnet. — Oder man zertheilt 100 Gran Chlorkalk in 2 Unzen Wasser, löst 234 Gran Eisenvitriol (welche 30 Gran Chlor entsprechen) in 30 C.-C. Wasser, und setzt allmählig von dieser letzteren Lösung zu der des Chlorkalks so lange hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung sich blau färbt. Die verbrauchten C.-C. Eisenvitriollösung sind dann gleich dem Procentgehalt des Chlorkalks an Chlor.

3. Schwefelsaurer Kalk, $CaO, SO_3 = \begin{array}{r} 41{,}17\ CaO \\ \underline{58{,}83\ SO_3} \\ 100{,}00 \end{array}$, kommt §. 403.
natürlich vor als Anhydrit und mit 2 Aequiv. Wasser als Gyps; findet sich auch in manchen Brunnenwässern und Mineralquellen.

Er bildet sich stets, wenn Kalk oder dessen Verbindungen mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen zusammenkommen. Ist die Wassermenge zur Löslicherhaltung nicht hinreichend, so scheidet er sich als weisser Niederschlag aus.

Der schwefelsaure Kalk löst sich in 430 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Bei + 35° ist seine Löslichkeit am grössten. Salzsäure, Salpetersäure, Salmiak, Kochsalz und schwefelsaures Natron erhöhen das Lösungsvermögen des Wassers. In Weingeist ist er unlöslich.

Der Gyps verliert bei + 180° den grössten Theil seines Wassers. Nicht zu heftig gebrannter Gyps nimmt beim Anrühren mit wenig Wasser dasselbe wieder auf und erhärtet damit (Gypsfiguren, Stuck, Gypsmörtel, künstlicher Marmor). Wird er aber geglüht, so verliert er alles Wasser, schmilzt, wird zu Anhydrit und nimmt dann kein Wasser mehr an. **(Todtgebrannter Gyps.)**

4. Phosphorsaurer Kalk, Kalkphosphat, existirt in 3 verschiedenen Verhältnissen: §. 404.

a) sogenannter basisch phosphorsaurer Kalk, $3\,CaO, PO_5 = \begin{array}{r} 54{,}19\ CaO \\ \underline{45{,}81\ PO_5} \\ 100{,}00 \end{array}$, im Apatit (mit Ca Fl und Ca Cl), Phosphorit und Osteolith, ferner in den Knochen der Menschen und Thiere.

In reinem Wasser fast unlöslich; löslich in kohlensäurehaltigem

Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure u. s. w. unter Umwand lung in sauren phosphorsauren Kalk. Aus diesen Auflösungen wird e durch Ammoniak gefällt.

Künstlich lässt er sich erhalten durch Fällung von Chlorcalcium ode salpetersaurem Kalk mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron und Am moniak, oder mit dreibasisch phosphorsaurem Natron ($3\,NaO, PO_5$). E bildet dann einen gallertartigen, beim Abfiltriren und Trocknen ein weisse Pulver gebenden Niederschlag, und enthält 2 Aequiv. HO.

b) Neutraler phosphorsaurer Kalk, $2\,CaO, HO, PO_5$ =

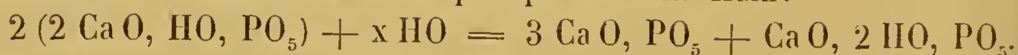
41,17	CaO
6,61	HO
52,22	PO_5
100,00	

findet sich manchmal in Concretionen und Harnsedimenten, so wie auch gelöst im Harn; solcher Harn scheidet beim Kochen ei weisses, in verdünnter Essigsäure leicht lösliches Gerinnsel ab. Künst lich erhält man diese Verbindung, wenn neutrale Chlorcalciumlösung mi gewöhnlichem phosphorsaurem Natron ohne Ammoniakzusatz gefällt wird



$$2\,NaO, HO, PO_5 + 2\,CaCl = 2\,CaO, HO, PO_5 + 2\,NaCl.$$

Er bildet nach dem Abfiltriren und Trocknen ein blendend weisses krystallinisches, in reinem Wasser fast unlösliches, in Wasser welche Salze enthält, so wie in kohlensäurehaltigem Wasser, leichter lösliche Pulver. Mit Wasser gekocht zerlegt sich diese Verbindung in unlöslichen basischen und löslichen sauren phosphorsauren Kalk:



$$2\,(2\,CaO, HO, PO_5) + x\,HO = 3\,CaO, PO_5 + CaO, 2\,HO, PO_5.$$

In Säuren ist derselbe leicht löslich, selbst in Essigsäure. Durch Glühen geht er in pyro-phosphorsauren Kalk, $2\,CaO, PO_5$, über und wird dadurch in Essigsäure fast unlöslich.

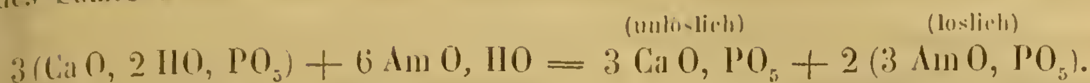
c) Saurer phosphorsaurer Kalk, $CaO, 2\,HO, PO_5$ =

23,87	CaO
15,38	HO
60,75	PO_5
100,00	

bildet sich, wenn die Verbindungen a) oder b) mit Säuren, selbst Essig säure, zusammenkommen. Er findet sich aufgelöst in allen sauren thie rischen Flüssigkeiten, daher in den sauer reagirenden Parenchymflüssig keiten der Muskeln, Drüsen u. s. w., ferner in saurem Harn. Durch Neutralisation dieser Säfte geht er in die Verbindung b) oder a) über und wird schwer- oder unlöslich, während er als saures Salz sehr leicht löslich ist.

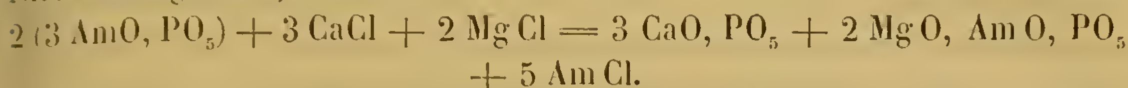
Künstlich kann man ihn erhalten, wenn b) oder a) noch mit 1 oder 2 Aequiv. Phosphorsäure versetzt und die erhaltene Lösung abgedampft wird. Krystallisirt in perlmutterglänzenden, zerfliesslichen Blättchen.

Die wässrige Lösung dieses Salzes gibt mit Ammoniak Niederschläge des Salzes a.



$$3(CaO,\ 2HO,\ PO_5) + 6\ AmO,\ HO = \underset{\text{(unlöslich)}}{3\ CaO,\ PO_5} + \underset{\text{(löslich)}}{2\ (3\ AmO,\ PO_5)}.$$

Ist aber in der Lösung noch ein anderes Kalk- oder Magnesia-Salz in hinreichender Menge vorhanden, dann geht alle Phosphorsäure in den Niederschlag über; denn



$$2\ (3\ AmO,\ PO_5) + 3\ CaCl + 2\ MgCl = 3\ CaO,\ PO_5 + 2\ MgO,\ AmO,\ PO_5 + 5\ AmCl.$$

Dieser Fall tritt ein, wenn thierische Flüssigkeiten, z. B. Harn, durch Zersetzung von Harnstoff alkalisch werden.

5. Salpetersaurer Kalk, Calcaria nitrica, $CaO,\ NO_5$ §. 405.
$= \begin{array}{r} 34,14\ CaO \\ 65,86\ NO_5 \\ \hline 100,00 \end{array}$, bildet sich sehr häufig in der Nähe von Kloaken, Abtritten, u. s. w. im Boden und an den Mauern, und geht als zerfliessliches Salz (Mauerfrass) in die tieferen Bodenschichten, wo er sich dann den Sickerwässern und Cisternen, so wie auch selbst Quellen mittheilt. Daher haben viele Brunnenwässer, namentlich grösserer Städte, bisweilen ansehnliche Mengen dieses Salzes.

Darstellen lässt sich der salpetersaure Kalk leicht aus kohlensaurem Kalk und Salpetersäure, und durch Abdampfen zur Krystallisation bringen.

Lange hexagonale Prismen, die 4 Aequiv. Wasser enthalten. Sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol löslich; zerfliesslich. Zersetzt sich beim Glühen in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Calciumoxyd.

Verbindungen des Calciums mit Chlor, Jod, Schwefel u. s. w.

Chlorcalcium, salzsaurer Kalk, Calcium chloratum, §. 406.
Calcaria muriatica, $CaCl = \begin{array}{r} 36,06\ Ca \\ 63,94\ Cl \\ \hline 100,00. \end{array}$ Es findet sich sehr häufig und oft reichlich in den Soolquellen, im Meerwasser u. s. w., bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf kohlensauren oder ätzenden Kalk, und wird häufig als Nebenproduct bei chemischen Processen, z. B. bei der Darstellung des Aetzammoniaks u. s. w., erhalten.

Aus der wässrigen Lösung schiesst es beim Abdampfen und Erkalten in grossen, an der Luft durch Wasseranziehung zerfliessenden Krystallen von der Zusammensetzung $CaCl + 6\ HO$ an. Diese Krystalle geben, mit Schnee oder Eis gemischt, sehr intensive Kältemischungen (vergl. S. 75). Durch weiteres Erhitzen bis 200° verlieren diese Kry-

stalle 4 Aequiv. HO und sintern zu einer porösen weisslichen Masse zusammen, die sehr energisch Wasser anzieht, und daher häufig als Entwässerungsmittel für Gase und Flüssigkeiten verwendet wird. Wird dagegen die Verbindung Ca Cl + 2 HO einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, so schmilzt sie in der Rothglühhitze unter Verlust alles Wassers zu einer ölartigen Flüssigkeit, die nach dem Ausgiessen und Erkalten krystallinisch wird, sich in Wasser unter Temperaturerhöhung löst, und gleichfalls zur Entwässerung anderer Stoffe, namentlich des Alkohols, dient. — Das Chlorcalcium löst sich auch in Alkohol, selbst in absolutem, auf.

Das trockene Chlorcalcium mit 2 Aequiv. Wasser ist officinell.

Calciumoxychlorid, Ca Cl, 3 Ca O + 15 HO, entsteht durch Kochen von concentrirter Chlorcalciumlösung mit überschüssigem Kalkhydrat, daher namentlich bei Verarbeitung der Retortenrückstände von Bereitung des Ammoniaks. — Diese Verbindung scheidet sich, als schwer löslich, nach dem Filtriren der gesättigten Lösung in feinen prismatischen Krystallen aus, die sowohl durch Wasser, als Weingeist zersetzt werden.

Brom- und Jodcalcium, Ca Br und Ca J, sind ebenfalls zerfliessliche, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze, die in langen, nadelförmigen Krystallen anschiessen.

Fluorcalcium, Ca Fl, findet sich natürlich als Flussspath im tesseralen System krystallisirt oder als krystallinische Masse von verschiedener Farbe; löst sich in etwa 26000 Theilen Wasser von + 15° auf; phosphorescirt beim Erhitzen in eisernen Gefässen mit violettem oder grünem Licht; ist schmelzbar, und dient als Flussmittel beim Ausbringen der Metalle aus ihren Erzen.

§. 407. Schwefelcalcium kann als einfach, zweifach und fünffach Schwefelcalcium erhalten werden.

a) Einfach Schwefelcalcium, Ca S, entsteht beim Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle oder Kohlenoxydgas; ferner beim Glühen von Aetzkalk mit Schwefel oder in Schwefelwasserstoff.

Gelblich-weisse, amorphe, unschmelzbare, durch Insolation im Dunkeln leuchtende Masse (Phosphor von Canton), mit Wasser in Calciumsulfhydrat (Ca S, HS) und Kalkhydrat sich zersetzend, von hepatischem Geschmack und Geruch.

Es ist der Hauptbestandtheil der Calcaria sulfurata oder des Hepar sulfuris calcareum, und wird entweder durch Glühen von Aetzkalk mit Schwefel (bair. und östreich. Pharmakopöe), oder durch Glühen von Gyps mit Russ (sächs. Pharmakopöe) dargestellt.

Der Liq. probat. Hahnemanni war eine Auflösung desselben in Wasser und enthielt Calciumsulfhydrat, was sich auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch bildet.

b) Zweifach Schwefelcalcium, $Ca S_2$, entsteht in 3 Aequiv.

HO enthaltenden gelben Krystallen, wenn Kalkmilch kurze Zeit mit überschüssigem Schwefel gekocht wird.

c) Fünffach Schwefelcalcium, CaS_5, entsteht neben unterschwefligsaurem Kalk, wenn das Kochen von Kalk und überschüssigem Schwefel längere Zeit fortgesetzt wird. Braungelbe Lösung, die sehr rasch Sauerstoff absorbirt, und von Scheele zur Endiometrie verwendet wurde. — Kann gleich dem vorigen zur Darstellung des HS_2 verwendet werden.

Calciumoxysulfid scheint in verschiedenen Verhältnissen existiren zu können. Die Verbindung 2 CaS, CaO als schwerlöslicher Körper ist für die Sodafabrikation wichtig. H. Rose hat ferner eine Verbindung CaS_5, 5 CaO + 20 HO untersucht.

Phosphorcalcium, CaP_2, entsteht als chokoladefarbenes Gemenge mit phosphorsaurem Kalk, wenn über glühenden Kalk Phosphordämpfe geleitet werden. Entwickelt mit Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. §. 408.

Analytische Nachweisung und Bestimmung des Kalks.

Aetzkalk und Kalkhydrat sind an den oben geschilderten Eigenschaften leicht zu erkennen. §. 409.

Lösliche Kalksalze werden gefällt:

a) durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze bei nicht zu viel Wasser. Zusatz von Alkohol begünstigt die Fällung. Der gefällte schwefelsaure Kalk ist in viel Wasser, oder noch leichter in salzsäurehaltigem Wasser löslich. Gypslösung fällt Baryt und Strontian.

b) Durch phosphorsaures Natron und Ammoniak unter Bildung von neutralem oder basisch-phosphorsaurem Kalk; löslich in Säuren.

c) Am empfindlichsten reagirt oxalsaures Ammoniak, indem auch in den verdünntesten Lösungen eine Trübung oder ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der in Salzsäure löslich, in Essigsäure unlöslich ist, entsteht.

d) Kohlensaure Alkalien, z. B. kohlensaures Ammoniak, fällen, namentlich beim Erwärmen, die Kalksalze unter Bildung von einfachem kohlensaurem Kalk vollständig.

e) Chlorcalcium und salpetersaurer Kalk färben die Weingeistflamme gelbroth.

Um Kalk von Baryt und Strontian, die durch die angegebenen Reagentien ebenfalls gefällt werden, zu trennen, dient verdünnte Schwefelsäure, oder besser noch eine Lösung von schwefelsaurem Kali, Kochen und Abfiltriren des Baryts und Strontians, dann Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zu dem Filtrate.

§. 410. Zur quantitativen Bestimmung verwandelt man die Kalkverbindungen entweder:

a) in schwefelsauren Kalk, was bei Abwesenheit von Stoffen, die durch Alkohol gefällt werden, dadurch geschieht, dass man die betreffende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und dem doppelten Volum Alkohol versetzt, einige Zeit ruhig stehen lässt, abfiltrirt, mit Weingeist auswäscht, dann trocknet und glüht; oder man bildet

b) kohlensauren Kalk, entweder durch Fällung mit kohlensaurem, oder besser noch mit oxalsaurem Ammoniak, Auswaschen des Niederschlags, Trocknen und Glühen. Wird das Filter mit verbraunt, so muss man nach dem Glühen nochmals mit einigen Tropfen kohlensaurem Ammoniak befeuchten, um etwaigen Aetzkalk in kohlensauren Kalk zu verwandeln, und abermals glühen.

Ist der Kalk an Phosphorsäure gebunden, so löst man ihn in Salzsäure, fällt mit Ammoniak, löst noch einmal in Essigsäure und fällt ihn aus dieser essigsauren Lösung mit oxalsaurem Ammoniak.

Sehr kleine Mengen des geglühten kohlensauren Kalks kann man auch nach Schrötter in schwefelsauren Kalk umwandeln, indem man ihn noch einmal unter Zusatz von reinem schwefelsaurem Ammoniak glüht.

Auch kann der gefällte oxalsaure Kalk mit untermangansaurem Kali maassanalytisch bestimmt werden (Hempel). Die unmittelbare Titrirung des Kalks mit Oxalsäure ist nicht praktisch, wegen des langsamen Klarwerdens der Flüssigkeit.

Ist Kalkwasser auf seinen Gehalt an Calciumoxydhydrat, d. h. auf seine Alkalinität, zu prüfen, so kann dieses, wie bei der Kali- oder Natronlauge, durch Titrirung mit Normalkleesäure geschehen (vergl. S. 240, 306 und 307).

Magnesium, Mg = 12.

§. 411. Die Magnesia alba wurde am Anfang des 18. Jahrhunderts zuerst bekannt und als Universalheilmittel angepriesen. Man stellte sie anfänglich aus der Mutterlauge des rohen Salpeters durch Potaschezusatz dar. Erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts zeigte Black, dass dieselbe nicht, wie man angenommen hatte, eine verfeinerte Kalkerde sei, sondern dass ihr eine eigenthümliche Erde (Bittererde) zu Grunde liege. Das Metall wurde daraus von Davy 1808 zuerst abgeschieden.

Die Magnesia-Verbindungen sind in der Natur sehr verbreitet, und zwar hauptsächlich die kohlensaure Magnesia, theils rein als Magnesit, theils als doppelt kohlensaure Magnesia in manchen Mineralwässern,

theils in Verbindung mit kohlensaurem Kalk als Dolomit; die schwefelsaure Magnesia in den Bittersalzquellen, im Meerwasser und in vielen Soolwässern; ebenso das Chlormagnesium; ferner verschiedene Verbindungen mit Kieselsäure, z. B. Talk, Chlorit, Meerschaum, Serpentin u. s. w.

Die Darstellung des Magnesiums im metallischen Zustande geschieht entweder elektrolytisch aus einer Mischung nahezu gleicher Aequiv. Chlorkalium und Chlormagnesium, ähnlich wie bei Baryum und Strontium; oder durch Zersetzung von wasserfreiem Chlormagnesium mittelst Natrium unter einer Decke von Kochsalz; oder nach neueren Angaben von Deville durch Zusammenschmelzen von 600 Grm. Chlormagnesium, 100 Grm. einer Mischung aus Chlorkalium und Chlornatrium, 100 Grm. Fluorcalcium und 100 Grm. Natrium in Stücken, welche zusammen in einen stark glühenden irdenen Tiegel eingetragen werden. Nach Wöhler kann auch das Chlormagnesium mit Chlornatrium zuerst abgedampft und geschmolzen, und dann wie oben behandelt werden. — Man lässt, nachdem die Zersetzung vorüber ist, erkalten, zerschlägt den Tiegel und liest die Magnesium-Kügelchen aus, die man mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak schnell abwäscht. §. 412.

Das reine Magnesium ist silberweiss, krystallinisch blättrig oder feinkörnig, von der Härte des Kalkspaths. An trockner Luft verändert es sich nicht, in feuchter Luft überzieht es sich mit einer Schichte von weissem Oxydhydrat. Es lässt sich feilen und poliren, und schmilzt nahe bei der Schmelzhitze des Zinks. Bei stärkerem Erhitzen entzündet es sich und verbrennt mit blendend weissem Licht unter Bildung eines weissen Rauches aus Magnesiumoxyd. Kaltes Wasser wird nur sehr langsam von demselben zersetzt, schnell aber, wenn ihm etwas Säure beigemischt ist. In Chlorgas, Schwefeldampf und Joddampf erhitzt, verbrennt es. Sein spec. Gewicht ist 1,74—1,75. — Bei hohen Temperaturen ist es flüchtig, wie das Zink, und kann daher, namentlich in einem Wasserstoffstrom, destillirt werden.

Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Magnesium nur eine Verbindung, genannt Magnesiumoxyd, MgO, auch Magnesia, Bittererde, Talkerde, = 60,00 Mg §. 413.

40,00 O

100,00.

Man erhält es gewöhnlich durch Glühen der kohlensauren Magnesia (Magnesia usta) als wasserfreies, lockeres, staubiges, sehr leichtes Pulver, welches unschmelzbar und in etwa 5000 Theilen Wasser löslich ist, demselben eine schwach alkalische Reaction ertheilend. — Dichter

und schwerer erhält man es durch Glühen von salpetersaurer Magnesia. — Mit Wasser zusammengebracht, nimmt es dasselbe langsam und unter geringer Temperatur-Erhöhung auf, indem es in Magnesiumoxydhydrat übergeht.

Die officinelle Magnesia usta wird stets aus der kohlensauren Magnesia bereitet, indem dieselbe so lange in einem Tiegel geglüht wird, bis eine aus der Mitte herausgenommene Probe beim Erwärmen mit Salzsäure nicht mehr aufbraust. Sie wird dann in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt, muss in verdünnter Schwefelsäure vollkommen löslich sein und darf weder Kalk, noch Kieselsäure, noch Eisen enthalten.

Das Magnesiumoxydhydrat, $MgO, HO = \begin{array}{r} 68{,}96\ MgO \\ 31{,}04\ HO \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, fällt auf Zusatz von Kalihydrat oder Kalkwasser zu Magnesiasalzen als weisser gallertartiger, in Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Magnesia-Salze.

Die wichtigsten Salze sind:

§. 414. 1. Kohlensaure Magnesia, Magnesia carbonica, $MgO, CO_2 = \begin{array}{r} 47{,}61\ MgO \\ 52{,}39\ CO_2 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Sie findet sich als neutrales Salz natürlich und heisst Magnesit. Sie entsteht künstlich, wenn Lösungen von doppelt kohlensaurer Magnesia an der Luft langsam ihr zweites Aequivalent Kohlensäure verlieren. In diesem letzteren Falle scheidet sie sich in durchsichtigen 6seitigen Prismen von der Formel $MgO, CO_2, 3\,HO$ aus. — Die kohlensaure Magnesia bildet mit den kohlensauren Alkalien krystallisirbare Doppelverbindungen.

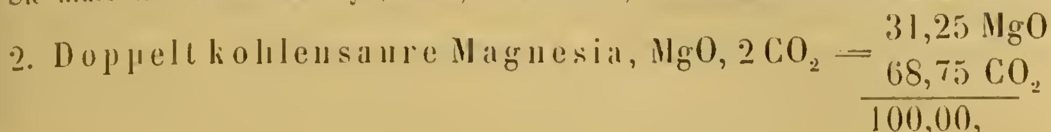
Die Magnesia alba, s. hydrico-carbonica der Officinen ist ein basisches Salz, welches je nach der bei der Darstellung angewendeten relativen Menge von Magnesiasalz und kohlensaurem Natron und je nach der Temperatur welche die Flüssigkeit bei der Fällung besass, verschiedene Mengen von Magnesiahydrat in Verbindung mit neutraler kohlensaurer Magnesia enthält. Gewöhnlich ist ihre Zusammensetzung bei Fällung in der Wärme $3(MgO, CO_2) + MgO, HO + 3\,HO$, und $4(MgO, CO_2) + MgO, HO + 5-6\,HO$ bei Fällung in der Kälte. — Die erstere dieser beiden Formeln entspricht der Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Hydromagnesits.

Meistens wird die Magnesia alba in chemischen Fabriken durch Mischung gelinde erwärmter Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Natron dargestellt. Anstatt reiner schwefelsaurer Magnesia dienen oft die Mutterlaugen von Salinen u. s. w., in denen Chlormagnesium und schwefelsaure Magnesia vorhanden sind. Der mit warmem Wasser ausgewaschene, auf Leinwand filtrirte Niederschlag wird getrocknet, und in viereckigen, lockeren Stücken in den Handel gebracht.

Die Magnesia alba ist in 2500 Theilen kaltem und 9000 Theilen kochendem

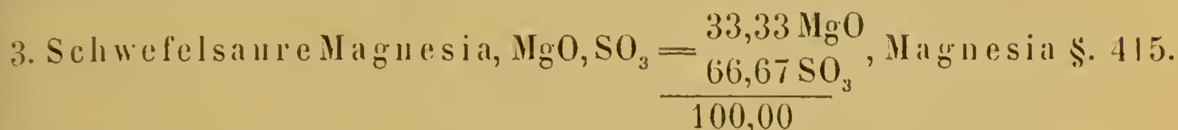
Wasser löslich, verliert beim Glühen die Kohlensäure und das Wasser, löst sich unter Aufbrausen in verdünnter Salzsäure.

Sie muss frei von Eisenoxyd, Kalk, Kieselsäure, Chlor und Schwefelsäure sein.



2. Doppelt kohlensaure Magnesia, $MgO, 2\,CO_2 = \begin{array}{r} 31{,}25\ MgO \\ 68{,}75\ CO_2 \\ \hline 100{,}00, \end{array}$

entsteht als in Wasser lösliche Verbindung unter dem Namen Aqua Magnesiae carbonicae durch Behandlung der in Wasser zertheilten Magnesia alba mit kohlensaurem Gas.



3. Schwefelsaure Magnesia, $MgO, SO_3 = \begin{array}{r} 33{,}33\ MgO \\ 66{,}67\ SO_3 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, Magnesia sulfurica, Bittersalz. §. 415.

Das Bittersalz findet sich reichlich im Wasser von Epsom in England, von Seidlitz, Saidschitz und Püllna in Böhmen, im Friedrichshaller und Kissinger Bitterwasser, so wie in der Mutterlauge vieler Soolquellen.

Es wird entweder durch Abdampfen der natürlichen Bitterwässer und Krystallisirenlassen, oder durch Zersetzung des Magnesits und Dolomits mit verdünnter Schwefelsäure, Entfernung etwaigen schwefelsauren Kalks und Krystallisation gewonnen.

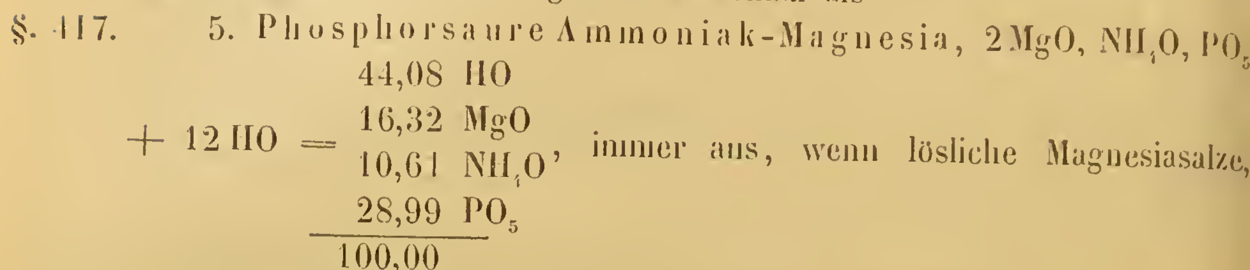
Es kommt im Handel als Magnesia sulf. pura jetzt sehr rein vor. Sollte es nicht ganz rein sein, so genügt in der Regel ein einmaliges Umkrystallisiren zur Reindarstellung. — Bei langsamer Abkühlung krystallisirt es in grossen, vierseitigen, rhombischen Säulen, bei gestörter Krystallisation in kleinen, nadelförmigen Krystallen; in beiden Fällen besitzt es 7 Aequiv. Wasser. — In der Wärme krystallisirend besitzt es nur 6 Aequiv. und bei sehr niederen Temperaturen 12 Aequiv. Wasser. — Von diesem Wasser ist ein Aequivalent sogenanntes Halhydratwasser, indem es erst bei viel höheren Temperaturen, als die übrigen, das Salz verlässt. Dieses Halhydratwasser kann durch andere schwefelsaure Salze, z. B. schwefelsaures Ammoniak, Kali oder Natron, ersetzt werden, und es entstehen dann Doppelsalze, in denen nur 6 Aequiv. Wasser enthalten sind, das 7. Aequiv. aber durch das betreffende schwefelsaure Alkalisalz ersetzt ist. Diese Doppelsalze krystallisiren im klinorrhombischen System.

Die reine schwefelsaure Magnesia ist in 2 Theilen kaltem und weniger als 1 Theil kochendem Wasser leicht und vollständig löslich, unlöslich in Alkohol. Die Lösung schmeckt salzig-bitter und ist vollkommen neutral.

Das zu medicinischen Zwecken dienende Bittersalz muss frei sein von Metallen (Prüfung mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium), von Kalk, Kali, Natron und Chlor.

4. Phosphorsaure Magnesia kann in denselben Verhältnissen §. 416. wie der phosphorsaure Kalk vorkommen, ist selbst als $2\,MgO, HO, PO_5$

in Wasser noch ziemlich löslich (1 Theil in 320 kaltem Wasser), und findet sich namentlich in den Cerealien-Samen und in der daraus abfallenden Kleie reichlich. Ist auch Bestandtheil des Thierkörpers und scheidet sich in Verbindung mit Ammoniak als



§. 417. 5. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, $2MgO, NH_4O, PO_5 + 12HO =$

44,08	HO
16,32	MgO
10,61	NH_4O
28,99	PO_5
100,00	

immer aus, wenn lösliche Magnesiasalze, Phosphorsäure und Ammoniak zusammenkommen. Bildet daher häufig Concretionen im Darmkanal und Harn; in letzterem auch weisse, krystallinische Sedimente, die sich in Essigsäure und allen übrigen Säuren leicht lösen. Ist in Wasser schwer löslich, in ammoniakhaltigem Wasser fast unlöslich.

§. 418. 6. Arsensaure Ammoniak-Magnesia, $2MgO, NH_4O, AsO_5 + 12HO$ (?), ist in 5000 Theilen reinem Wasser und 9700 Theilen ammoniakhaltigem Wasser löslich. Mit der vorigen Verbindung isomorph.

Verbindungen des Magnesiums mit Chlor u. s. w.

§. 419. Chlormagnesium, MgCl, findet sich reichlich in den Soolquellen und Mutterlaugen mancher Mineralwässer, im Meerwasser u. s. w.

Das wasserhaltige Chlormagnesium entsteht beim Auflösen von reiner oder kohlensaurer Magnesia in Salzsäure und krystallisirt aus concentrirten Lösungen mit 6 Aequiv. Wasser. Bei fortgesetztem Eindampfen und namentlich Glühen entweicht Salzsäure, und es bleibt ein Gemenge von Magnesiumoxyd mit Chlormagnesium zurück.

Diese Zersetzung kann verhütet werden durch Zusatz von Chlor-Alkali-Metallen, mit denen das Chlormagnesium gleich den übrigen Magnesiasalzen krystallisirbare Doppelsalze zu bilden im Stande ist, die zum Theil selbst geschmolzen werden können, ohne sich zu zersetzen. Das Chlormagnesium-Chlorammonium ($3MgCl, NH_4Cl + 20aq$) geglüht, wird zu reinem, geschmolzenem Chlormagnesium unter Verflüchtigung des Chlorammoniums.

Aehnlich verhalten sich:

Brom- nnd Jodmagnesium, die ebenfalls Bestandtheile vieler Mutterlaugen und Soolquellen sind.

Verhalten der Magnesiaverbindungen in analytischer Beziehung.

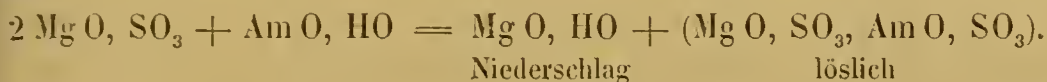
§. 420. Bei der analytischen Nachweisung der Magnesiaverbindungen ist vor Allem Folgendes zu berücksichtigen:

Das *Magnesiumoxyd* und sein *Hydrat*, desgleichen die neutralen und basischen *kohlensauren Verbindungen*, ferner die *phosphorsaure Magnesia* und *oxalsaure Magnesia* sind in Wasser schwer, in Säuren leicht löslich. Sie sind ferner, mit Ausnahme der *phosphorsauren Ammoniak-Magnesia*, sämmtlich in Wasser *leicht löslich* als Ammoniakdoppelsalze, mithin *bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen*.

Die natürlich vorkommenden Silicate der Magnesia sind theils durch Salzsäure zersetzbar, theils werden sie nicht von derselben angegriffen.

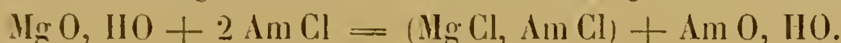
Als hauptsächlichste Reagentien auf gelöste Magnesiasalze können daher dienen:

1. *Ammoniak.* Es bewirkt bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen partielle Fällung der Magnesia als *Magnesiahydrat*, während ein Theil der Magnesia, mit dem gebildeten Ammoniaksalz verbunden, in Lösung bleibt.



$$2\,MgO, SO_3 + AmO, HO = \underset{\text{Niederschlag}}{MgO, HO} + \underset{\text{löslich}}{(MgO, SO_3, AmO, SO_3)}.$$

Zusatz von Ammoniaksalz, z. B. Chlorammonium, verhütet die Bildung des Niederschlags, oder löst einen bereits gebildeten wieder auf.

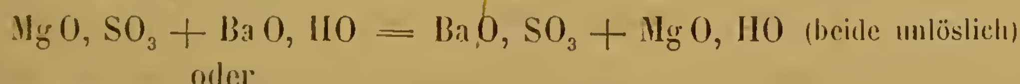


$$MgO, HO + 2\,AmCl = (MgCl, AmCl) + AmO, HO.$$

In sauren Lösungen bewirkt daher das Ammoniak in Folge der stattfindenden Bildung von Ammoniaksalzen keine Fällung.

2. *Kohlensaures Ammoniak* bewirkt nur beim Kochen und in Abwesenheit anderer nicht flüchtiger Ammoniaksalze, z. B. des Salmiaks, eine unvollständige Fällung der Magnesiasalze, während Kalk-, Baryt- und Strontian-Verbindungen dadurch vollständig gefällt werden.

3. *Kaustisches Kali* und *Natron*, ferner *Kalkhydrat* und *Barythydrat* fällen die Magnesia fast vollständig aus ihren Lösungen als *Magnesiahydrat*, im Falle keine Ammoniaksalze vorhanden, oder diese vorher durch Glühen oder Kochen mit überschüssigem Alkali ausgetrieben worden sind.



$$MgO, SO_3 + BaO, HO = BaO, SO_3 + MgO, HO \text{ (beide unlöslich)}$$

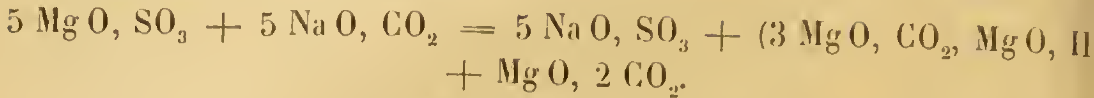
oder



$$MgCl + BaO, HO = \underset{\text{löslich}}{BaCl} + \underset{\text{unlöslich}}{MgO, HO}.$$

4. *Kohlensaures Kali* oder *Natron* geben, wie schon oben bei Magnesia alba erwähnt, bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen ein verschieden zusammengesetztes *basisch kohlensaures Salz* als Niederschlag. Fällt man z. B. schwefelsaure Magnesia mit kohlensaurem Natron, filtrirt und kocht das klare Filtrat, so trübt es sich stark, weil

die gelöste doppelt kohlensaure Magnesia in einfach kohlensaure üb
geht und sich ausscheidet.



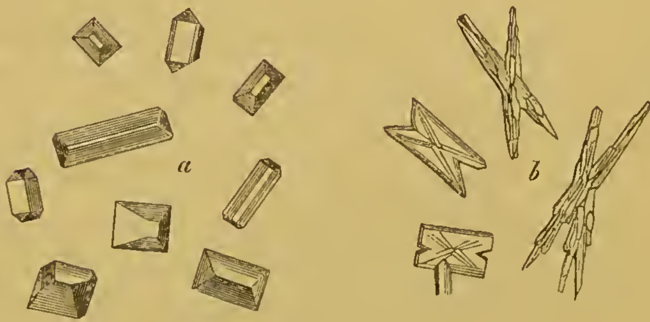
$$5\,MgO, SO_3 + 5\,NaO, CO_2 = 5\,NaO, SO_3 + (3\,MgO, CO_2, MgO, H$$
$$+ MgO, 2\,CO_2.$$

5. Oxalsaures Ammoniak fällt nur aus concentrirten Lösung oxalsaure Magnesia, etwas schwer löslich in Chlorammonium.

6. Das empfindlichste und charakteristischste Reagens auf Magnes salze ist phosphorsaures Natron im Verein mit Ammoniak. W schon oben erwähnt wurde, fällt überall, wo sich Magnesia, Phosphorsäu und Ammoniak treffen, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia kr stallinisch nieder. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Ammoniaksalze Aus ganz verdünnten Lösungen scheidet er sich erst beim Rühren od Reiben der Glaswandungen mit einem Glasstabe vollständig ab.

Ist phosphorsaure Magnesia als solche in Wasser oder einer saur Flüssigkeit, z. B. im Harn, gelöst, dann genügt, wie beim phospho sauren Kalk, der einfache Ammoniakzusatz, um die Verbindung u löslich zu machen. Selbst Minima erkennt man noch, wenn nach Re bung der Glaswände mit einem Glasstäbchen und 24stündigem Steh die Flüssigkeit langsam ausgegossen und mittelst einiger Tropfen Wass und Salzsäure das Glas innen abgespült wird. Zusatz von Ammoniak z dieser nun concentrirten Lösung der phosphorsauren Magnesia bewirk dann alsbald krystallinische Ausscheidung des Ammoniak-Doppelsalzes.

Fig. 66.



Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Mikroskopisch erkenn man die phosphorsaur Ammoniak-Magnesia de thierischen Flüssigkeite an ihren Krystallforme (Fig. 66), wovon die grös seren regelmässigen Kry stalle *a* bei sehr lang samer, die sub *b* dagegen bei rascherer Abschei dung aus der Flüssig keit entstehen.

In allen Fällen kann auf Magnesia erst dann sicher reagirt werden wenn der dieselbe in der Natur meistens begleitende Kalk vorher ent fernt ist.

§. 421. Die Trennung der Magnesia vom Kalk geschieht in der Regel dadurch, dass man der Lösung eine hinreichende Menge von Chlor ammonium zusetzt, und hierauf den Kalk (so wie etwaigen Baryt und Strontian) durch kohlensaures oder oxalsaures Ammoniak fällt und ab filtrirt. In dem Filtrate lässt sich die Magnesia durch phosphorsaures

Natron leicht erkennen. — Diese Trennung kann selbst bei quantitativen Arbeiten angewendet werden.

Zur Trennung der Magnesia von Baryt und Strontian kann einfach das Verhalten beider letzteren gegen Schwefelsäure (vergl. oben §. 393 und §. 397) Anwendung finden.

Ist Magnesia von den Alkalien qualitativ oder quantitativ zu trennen, so geschieht dieses, nach Entfernung der Ammoniaksalze durch Glühen, am besten mittelst Barythydrat. Die Magnesia wird dadurch vollständig gefällt, im Filtrate befinden sich die Alkalien neben überschüssigem Baryt. Letzteren entfernt man entweder mit Schwefelsäure, oder mit kohlensaurem Ammoniak und bestimmt die Alkalien nach §. 378.

Das durch Baryt gefällte Magnesiahydrat zieht man mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt, dampft ein, glüht gelinde und wiegt als schwefelsaures Salz.

Bei sonstigen quantitativen Bestimmungen der Magnesia fällt man mit phosphorsaurem Natron + Ammoniak, lässt einige Stunden kalt stehen, filtrirt, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit ammoniakhaltigem destillirtem Wasser aus, trocknet und glüht ihn. Es ist dabei zweckmässig, das aus schwedischem Filtrirpapier bestehende Filter zuerst für sich zu verbrennen und dann erst den getrockneten Niederschlag hinzuzufügen. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wird beim Glühen unter Feuererscheinung in phosphorsaure Magnesia, $2\,MgO, PO_5$, umgewandelt. 100 Gewichtstheile der letzteren Verbindung entsprechen 36,036 MgO und 63,964 wasserfr. PO_5.

Auch als Magnesiumoxyd kann die quantitative Bestimmung geschehen, indem Chlormagnesium zur Entfernung von Ammoniaksalzen geglüht, mit Wasser gelöst und, mit reinem Quecksilberoxyd versetzt, abgedampft und abermals geglüht wird.

Dieses letztere, von Berzelius angegebene Verfahren lässt sich auch zur Trennung der Magnesia von den Alkalien anwenden, indem letztere als Chlormetalle unzersetzt bleiben und durch Behandlung mit Wasser sich wieder lösen.

Anstatt Quecksilberoxyd empfiehlt Mitscherlich Oxalsäurezusatz, wobei die Alkalien als kohlensaure Salze sich lösen, während Magnesiumoxyd zurückbleibt.

Das Magnesium macht durch seine grössere Luftbeständigkeit im metallischen Zustande, durch seine geringere Fähigkeit kaltes Wasser zu zersetzen, durch die Schwerlöslichkeit seines Oxydhydrats in Wasser, durch die Zersetzbarkeit seiner Chlor-Verbindung bei Anwesenheit von Wasser in höheren Temperaturen, endlich durch die physikalischen Eigenschaften des Metalles sowohl, als mehrerer Verbindungen desselben, den

Uebergang von den alkalischen Erdmetallen zu den eigentlichen Erdmetallen.

Unter letzteren wird hier nur das Aluminium ausführlicher besprochen werden, da die übrigen, wenn auch in allgemein wissenschaftlicher Beziehung von Interesse, doch in der Medicin und Pharmazie eine nur geringe Bedeutung haben.

III. Gruppe. Metalle der Erden.

Ihre Oxyde sind in Wasser unlöslich. Sie bilden auf nassem Wege keine Schwefelverbindungen. Sie werden durch Ammoniak und Schwefelammonium aus ihren Lösungen als Oxydhydrate gefällt.

Aluminium, Al = 13,7.

§. 422. Der Name Aluminium stammt von dem lateinischen Worte Alumen (Alaun), welche Benennung schon bei Plinius sich vorfindet. Nebst dem Alaun ist auch der Thon eine schon längst bekannte und angewendete Substanz.

Das diesen Stoffen zu Grunde liegende Metall wurde 1826 von Oerstedt proclamirt, dann zuerst von Wöhler im reinen Zustande dargestellt, und in der neuesten Zeit dessen Gewinnung von Deville im Grossen betrieben.

Es findet sich in der Natur als Oxyd im reinsten Zustande im Rubin und Saphir, undurchsichtig als Corund und Smirgel, letzterer namentlich auf Naxos. Ferner in Verbindung mit Magnesia als Spinell, mit Zinkoxyd als Gahnit, mit Eisenoxydul und Magnesia als Pleonast. Sehr verbreitet ferner als Thon, Lehm u. s. w. in Verbindung mit Kieselsäure. Ausserdem in sehr vielen Mineralien und Gebirgsarten, namentlich als Feldspath, Granat, Glimmer u. s. w. Als phosphorsaure Thonerde im Wavellit, als schwefelsaure Thonerde in den Alaunen, als kieselsaure Thonerde mit Wasser, $3 Al_2O_3$, $4 SiO_3 + 6 HO$, im Kaolin (Porzellanthon) u. s. w. u. s. w.

§. 423. Die Darstellung des Aluminiums gründet sich hauptsächlich auf die Zersetzung des Chloraluminiums durch Natrium bei höheren Temperaturen.

Bei dem anfänglichen Verfahren von Deville wurde ein, durch Glühen von reiner, aus Ammoniak-Alaun bereiteter Thonerde mit Steinkohlentheer erhaltenes Gemenge von Thonerde und Kohle, mit Chlorgas

behandelt, und das so gewonnene Chloraluminium zuerst über Eisenstücke und dann über Natrium geleitet, welches sich in mehreren hinter einander aufgestellten gusseisernen Schalen befand, die in einem schwach rothglühenden eisernen Rohre aufgestellt waren. Dabei bildete sich Aluminium und Chlornatrium, welches letztere sich mit einem Theile unzersetzten Chloraluminiums verband. Man brachte dann den Inhalt der Schalen in eiserne oder thönerne Tiegel und schmolz, wobei sich das Aluminium in geschmolzenen Kugeln unter der Kochsalzdecke sammelte. Diese wurden nach dem Erkalten mit Wasser abgewaschen und schliesslich in einem Thontiegel zu einem zusammenhängenden Regulus geschmolzen.

Dieses Verfahren wurde neuerdings von Deville dahin vereinfacht, dass er die Doppelverbindung Chloraluminiumnatrium darstellt, ein trockenes Gemisch aus 400 Theilen dieses Doppelsalzes mit 200 Theilen Kochsalz und 200 Theilen Flussspath mit 75—80 Theilen Natrium in einem Tiegel schichtet, oben mit einer Lage gepulverten Chlornatriums deckt, und anfänglich gelinde, dann aber während einiger Zeit stärker zum Schmelzen erhitzt, während die Masse mit einem Thonstäbchen umgerührt und dann ausgegossen wird. Hierbei werden etwa 20 Theile Aluminium als zusammenhängendes Stück und 5 Theile in einzelnen Kügelchen erhalten.

Auch der Kryolith, ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes, in der neuesten Zeit in grossen Massen aus Schweden importirtes und zur Sodafabrikation verwendetes Mineral, lässt sich nach den Versuchen von H. Rose, Wöhler und Deville zur Aluminium-Darstellung verwenden. Die Ausbeute beträgt nach Wöhler's Versuchen 4—5 p. C. vom Gewichte des Kryoliths. Die Fabrik von Charles und Alex. Tissier bei Rouen erzeugt das Aluminium aus dem Kryolith.

Die Fabrik von Rousseau und Morin, in welcher das Aluminium jetzt von gewöhnlichen Fabrikarbeitern dargestellt wird, producirt etwa 2 Kilogramm täglich. Die Productionskosten belaufen sich etwas über 100 Franken per Kilogramm. Gewöhnlich enthält es Spuren von Eisen, bisweilen auch von Kupfer, Blei, Zink und von Silicium. — Eisen und Silicium machen dasselbe etwas bläulich.

Man hat auch bereits verschiedene Legirungen desselben mit anderen Metallen dargestellt, worunter sich die aus Kupfer mit $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ Aluminium durch ihren Goldglanz und ihre Härte auszeichnet. Ebenso ist die Legirung aus 100 Aluminium und 5 Silber sehr politurfähig und härter als Aluminium allein. — 100 Silber und 5 Aluminium geben eine silberglänzende Legirung, die fast so hart ist, wie das gemünzte Silber.

Das möglichst reine Aluminium hat ein spec. Gewicht von 2,56—2,67, ist zinnweiss, glänzend, von einer zwischen Zinn und Zink

stehenden Härte. Es lässt sich hämmern und dehnen, so wie auch z Draht ausziehen. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicl an der Luft, bei starkem Erhitzen oxydirt es sich aber. Es schmilzt b etwa 700° C. Wasser ist sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auc bei erhöhter, ja selbst bei Rothgluth des Aluminiums fast ohne Einwi kung auf dasselbe. — Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und Kalilaug lösen es unter Wasserstoffentwicklung auf, dagegen ist sowohl co centrirte, als verdünnte Salpetersäure, selbst beim Erwärmen, ohne Ei wirkung auf dasselbe. Es verbrennt auf schmelzendem Salpeter, un beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali oxydirt es sich unter Aussche dung von Kohle der Kohlensäure. Mit Kupferoxyd, Bleioxyd, schwefe saurem Kali oder Natron erhitzt, bringt es starke Detonationen hervo

Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff.

§. 424. Das Aluminium bildet mit Sauerstoff nur eine Verbindung, Alu miniumoxyd, $Al_2O_3 = \begin{array}{r} 53{,}31\ Al \\ 46{,}69\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, auch Thonerde genannt.

Man erhält diese Verbindung durch Glühen von Thonerdehydrat od von Ammoniakalaun als eine weisse, geschmacklose, in Wasser ganz u lösliche, nur im Knallgasgebläse schmelzbare Substanz, die nach de Glühen in Säuren sehr schwer löslich ist.

Das Aluminiumoxyd vermag sowohl die Rolle einer Säure, als d einer Basis zu spielen; daher verbindet es sich mit Kali, Natron, Magnesi Eisenoxydul u. s. w. einerseits zu sogenannten Aluminaten und mit de Sauerstoffsäuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w., andere seits zu Thonerdesalzen.

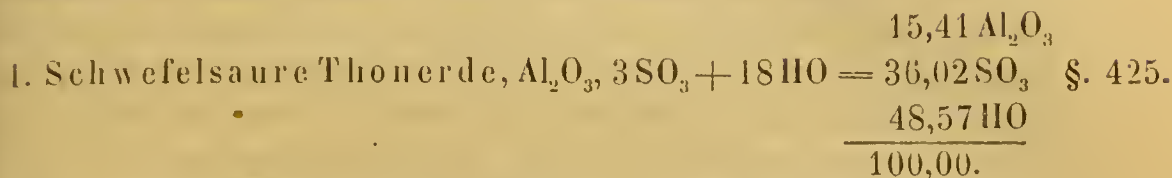
Mit Wasser bildet das Aluminiumoxyd eine Verbindung, Aluminium oxydhydrat oder Thonerdehydrat genannt, bestehend aus Al_2O_3 $3\,HO = \begin{array}{r} 65{,}56\ Al_2O_3 \\ 34{,}44\ HO \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Dieses fällt aus den Salzen des Aluminiumoxyds auf Zusatz von Al kalien als mit basischem Salz gemengte Verbindung nieder, und wir nach dem Auswaschen durch nochmalige Auflösung in Salzsäure und Zu satz von überschüssigem Ammoniak als gallertartige, beim Austrockne sehr schwindende und hornartig werdende Masse rein erhalten. — Da Thonerdehydrat ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Säuren un kaustischem Kali oder Natron, wenig nur in Ammoniak. — Das Thon erdehydrat, gleich den meisten basischen Thonerdesalzen, besitzt di Fähigkeit, sich mit vielen Pflanzenfarbstoffen innig zu verbinden, weshall

sie als Befestigungsmittel der Farben auf Gewebe (Beitzmittel) vielfache Anwendung finden.

Salze des Aluminiumoxyds.

Unter den Thonerdesalzen sind insbesondere zu nennen:

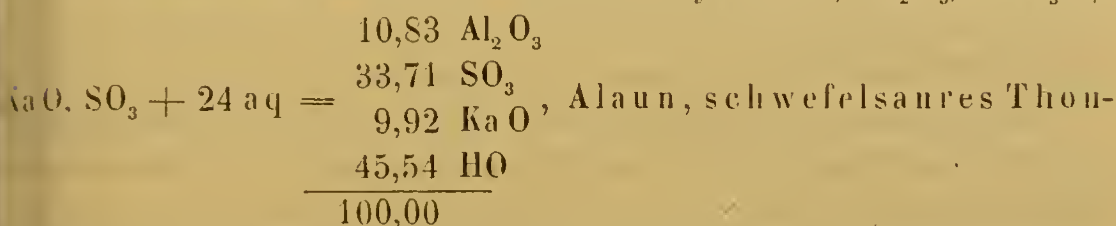


1. Schwefelsaure Thonerde, $Al_2O_3, 3SO_3 + 18HO$ = 15,41 Al_2O_3, 36,02 SO_3, 48,57 HO = 100,00. §. 425.

Dieses Salz wird erhalten durch Auflösung von Thonerdehydrat in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen, wobei es aus der concentrirten Lösung nach längerem Stehen in Nadeln oder feinen Blättchen krystallisirt. — Im Grossen, durch Auflösen von gewöhnlichem schwach gebranntem Thon in erwärmter Schwefelsäure dargestellt, enthält das Präparat Eisen, Kalk, Alkalien u. s. w.



2. Schwefelsaures Aluminiumoxyd-Kali, $Al_2O_3, 3SO_3 +$ §. 426



$KaO, SO_3 + 24aq$ = 10,83 Al_2O_3, 33,71 SO_3, 9,92 KaO, 45,54 HO = 100,00, Alaun, schwefelsaures Thonerde-Kali mit Wasser. Dieses bekannteste und wichtigste Thonerdesalz findet sich natürlich, und zwar meistens efflorescirt aus Thon- und Kohlenschiefern, z. B. zu Duttweiler, Reichenbach in Sachsen, in Italien, auf den liparischen Inseln u. s. w. Doch genügen diese Vorkommnisse bei Weitem nicht für den ausgedehnten Verbrauch. Man stellt daher sehr viel Alaun künstlich dar, und zwar

a) aus dem Alaunstein (Alunit), einem aus basisch schwefelsaurem Thonerde-Kali und Wasser ($2KaO, 7Al_2O_3\ 4SO_3\ 3HO$) bestehenden, im Kirchenstaate, Frankreich und Ungarn vorkommenden Gestein. Dieser wird geröstet und hierauf mit Wasser ausgelaugt. Das erhaltene Product, römischer Alaun genannt, krystallisirt in Würfeln, nach dem Kochen aber unter Ausscheidung von etwas basisch schwefelsaurer Thonerde in Oktaedern. Er ist meistens von etwas mechanisch eingeschlossenem Eisenoxyd schwach roth gefärbt, sonst aber sehr rein.

b) Aus dem Alaunschiefer und der Alaunerde. — Ersterer ist ein mit Schwefelkies (FeS_2) durchsetzter kohlehaltiger Thonschiefer der Steinkohlenformation; letztere ein mit Schwefelkies gemengter magerer Thon der Braunkohlenformation. — Diese werden geröstet, bis schweflige Säure entweicht. Ein Theil des Schwefels wird dabei zu Schwefelsäure, die sich mit vorhandener Thonerde verbindet. — Die zerfallene Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Lösung durch Abdampfen

concentrirt. Durch Zusatz von Kalisalzen (Potasche, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium) wandelt man die gelöste schwefelsaure Thonerde, die zugleich viel schwefelsaures Eisenoxyd enthält, in schwefelsaures Thonerdekali um, während basisch schwefelsaures Eisenoxyd sich im sogenannten Schlammkasten ausscheidet. Beim weiteren Verdampfen scheidet sich bei fortwährendem Umrühren der Alaun als feines Mehl (Alaunmehl) ab. Er wird mit Kruken herausgehoben, mit kaltem Wasser abgewaschen, schliesslich in kochendem Wasser gelöst und in Fässern krystallisiren gelassen. Ist derselbe angeschossen, so wird die Mutterlauge abgegossen, die Wände werden hinweggenommen, die erhaltene zusammenhängende Masse wird mit Reifen umspannt und so transportirt. In der Mutterlauge ist der Rest des Eisens als schwefelsaures Eisenoxydul oder als Eisenchlorür in Lösung.

c) Aus gewöhnlichem Thon. Derselbe wird nach vorausgegangenem Brennen entweder mit Schwefelsäure digerirt, oder der gleichzeitigen Einwirkung von schwefligsaurem Gas und Wasserdämpfen ausgesetzt; die erhaltene schwefelsaure Thonerde wird in Wasser gelöst mit schwefelsaurem Kali versetzt — und wie unter b) behandelt.

Die angewendete schweflige Säure wird bisweilen als Nebenproduct anderer Operationen, z. B. bei dem Rösten von natürlich vorkommenden Schwefelmetallen, erhalten.

d) Auch durch Schmelzen von Feldspath (kieselsaurem Thonerde-Kali) mit schwefelsaurem Kali, Auslaugen mit Wasser und Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure wird in der neueren Zeit Alaun gewonnen. Wasser löst aus der geschmolzenen Masse kieselsaures Kali, welches durch Aetzkalk in Kalihydrat verwandelt, als Nebenproduct erhalten wird.

Der Alaun krystallisirt in regulären Oktaedern, ist farblos, glasglänzend, in kaltem Wasser schwer löslich (1 Theil in 10—18 Theilen Wasser), leicht löslich in kochendem Wasser (1 Theil in 3/4 Theilen). Er hat einen adstringirend süsslichen Geschmack, verwittert nicht, schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser, bläht sich bei stärkerer Erhitzung auf und geht dann in wasserfreien, in Wasser nur sehr langsam sich lösenden Alaun (Alumen ustum) über. Beim Glühen zersetzt er sich in Thonerde, schweflige Säure, Sauerstoff und schwefelsaures Kali.

In Würfeln krystallisirender Alaun (cubischer Alaun) wird erhalten, wenn eine Auflösung von gewöhnlichem Alaun mit so viel kohlensaurem Kali oder Ammoniak versetzt wird, dass nach dem Umrühren keine bleibende Fällung entsteht, und wenn diese Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen wird.

Das Kali des Alauns kann durch Natron oder Ammoniak ohne Aenderung der Krystallform ersetzt werden, und man erhält so den Natronalaun, der leichter löslich ist, oder den Ammoniakalaun, der nur wenig

löslicher ist, als der Kalialaun. — Ferner kann die Thonerde ersetzt werden durch Chromoxyd (Chromalaun), Eisenoxyd (Eisenalaun), Manganoxyd u. s. w., die sämmtlich, wie bereits früher (§. 129) gezeigt wurde, mit Thonerde isomorph und correspondirend zusammengesetzt sind. Das Wort Alaun ist daher ein Gattungsbegriff geworden.

Der zum medicinischen Gebrauch verwendete Alaun muss frei von fremden Bestandtheilen sein und darf weder Natron-, noch Ammoniak-Alaun enthalten. Das Alumen ustum darf ferner nicht in Gefässen mit Bleiglasur gebrannt werden.

In der Technik macht man von dem Alaun Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, beim Weissgerben u. s. w.

Man kennt ausser den bereits aufgeführten 2 Salzen noch Verbindungen der Thonerde mit Salpetersäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, dagegen scheint die Kohlensäure nicht mit Thonerde sich zu verbinden.

Technische Verwendung der kieselsauren Thonerde.

§. 427. Die aus der Verwitterung von Feldspath (Al_2O_3, $3\,SiO_3 + KO$, SiO_3) entstandenen Thone, Kaoline oder Porzellanerden finden in der Technik eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Gefässen, Figuren, Ofenkacheln u. s. w.

In diesen secundären Naturproducten ist in der Regel ein Theil der Kieselsäure und sämmtliches Alkali durch die Verwitterung und Auslaugung verschwunden, und ein mehr oder minder eisenhaltiges oder eisenfreies wasserhaltiges Thonsilicat, z. B. Al_2O_3, $SiO_3 + 2\,HO$ = Porzellanerde, zurückgeblieben. Oft ist auch die Quantität der Kieselsäure darin grösser, als dem Verhältnisse von $1\,Al_2O_3$ zu $1\,SiO_3$ entspricht, und dem Thon selbst mehr oder minder Kalk, Magnesia, Quarz u. s. w. beigemengt.

Je nach der Farbe, die hauptsächlich durch Eisen und zum Theil auch durch organische Stoffe bedingt ist, der Schmelzbarkeit, die namentlich durch Kalk und Alkalien erhöht wird, und der Plasticität, die in dem Fehlen des Quarzsandes begründet ist, werden diese Thone zu den verschiedenen oben berührten Zwecken mehr oder weniger dienlich. Oft werden denselben auch noch Zusätze von unverwittertem Feldspath, Gyps u. s. w. gemacht, um die partielle Schmelzbarkeit und damit die Dichtigkeit des daraus zu fertigenden Gefässes zu erhöhen.

Man theilt die daraus gefertigten Thonwaaren in poröse: Fayence, Töpfergeschirr, Charmotte, Ziegelsteine und Terra cotta, wovon die beiden ersteren in der Regel noch die sogenannte Glasur, d. h. eine geschmolzene Kieselsäure-Verbindung des Kalks, Bleies u. s. w., auf der Oberfläche erhalten, und in dichte Thonwaaren, wie Porzellan, Biscuit, Steinzeug, Wedgewood. Die dichten Thonmassen sind in Folge des Brennens mehr oder minder durch ihre ganze Masse im halbverglasten, d. h. geschmolzenen Zustande und zum Theil, wie z. B. bei man-

chem Steinzeug, noch mit einer Glasur (kieselsaurem Natron oder Kalk) überzogen.

In sanitätspolizeilicher Beziehung ist namentlich der blei-, kupfer-, zinn- und antimonhaltigen Glasur Aufmerksamkeit zu schenken und darauf zu achten, dass dieselbe von der Qualität sei, dass sie nicht durch die organischen Säuren des gewöhnlichen Lebens (Essig) aufgelöst werde. Letzteres ist namentlich dann der Fall, wenn die Kieselsäure-Menge darin zu gering ist, oder die Temperatur beim Brennen nicht hoch genug war.

Man hat daher in neuerer Zeit vielfache Vorschriften für bleifreie Glasuren gemacht, indem man blos Natron- oder Kalksilicate, oder auch Mischungen von solchen mit Borax empfohlen hat.

Verbindungen des Aluminiums mit den Salzbildern und mit Schwefel.

§. 428. Chloraluminium, $Al_2Cl_3 = \frac{\begin{array}{r}20{,}49\ Al\\ 79{,}51\ Cl\end{array}}{100{,}00}$, durch seine oben genannte Verwendung bei Darstellung des Aluminiums in der neueren Zeit von grösserem Interesse geworden, wird erhalten durch Glühen von mit Kohle gemengter Thonerde in einem Strome trocknen Chlorgases. — Es stellt eine gelblich krystallinische, bisweilen hexagonale Tafeln bildende, in höheren Temperaturen flüchtige, leicht schmelzbare, an der Luft rauchende und zerfliessliche, mit Wasser sich in Salzsäure und basisches Chloraluminium zersetzende Masse dar.

Eine saure wässrige Lösung erhält man durch Auflösen von Thonerde in Salzsäure; beim Abdampfen derselben zur Trockne entweicht Salzsäure, und man hat im Rückstande ein wasserhaltiges basisches Salz.

§. 429. Fluoraluminium, Al_2Fl_3, ebenfalls in neuester Zeit zur Aluminium-Gewinnung verwendet, kann nach Brunner erhalten werden durch Erhitzen von Thonerde, die in einem Platintiegel sich befindet, in Fluorwasserstoffdämpfen; nach Deville durch Befeuchten von Thonerde mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure, Eintrocknen der Masse und Erhitzen derselben in einer aus dichter Gaskohle verfertigten Röhre in einem Strome trocknen Wasserstoffgases.

Das sublimirte Fluoraluminium stellt farblose Würfel dar, die weder durch Wasser, noch Säuren, selbst nicht durch kochende concentrirte Schwefelsäure, zersetzt werden; auch siedende Kalilauge greift dieselben wenig an; dagegen werden sie beim Schmelzen mit Alkalien zerlegt.

Fluoraluminium mit Fluorsilicium und kieselsaurer Thonerde bildet den Topas.

§. 430. Jodaluminium, Al_2J_3, und Bromaluminium, Al_2Br_3, sind in der jüngsten Zeit von Weber durch directe Vereinigung der Elemente im feinzertheilten Zustande dargestellt worden. Krystallisirbare, flüchtige Substanzen, die mit den Jodalkalimetallen Doppelverbindungen bilden.

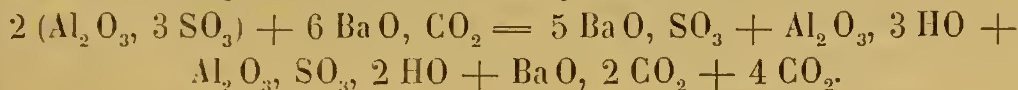
Schwefelaluminium, Al_2S_3, lässt sich nur auf trocknem Wege §. 431.
erhalten, indem man entweder Aluminium in Schwefeldampf glüht, oder über hellrothglühende Thonerde Schwefelkohlenstoffdämpfe leitet. Glasige, geschmolzene, nicht flüchtige Masse, die sich mit Wasser alsbald in Thonerdehydrat und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Analytische Nachweisung und Bestimmung der Thonerde-Verbindungen.

Die analytische Erkennung der Thonerde-Verbindungen im §. 432
aufgelösten Zustande, also in der Form löslicher Salze, geschieht durch folgende Reactionen:

1. Kaustische Alkalien fällen je nach ihrer Menge entweder basische Salze, oder Thonerdehydrat in Gestalt gallertartiger, durchscheinender, sehr voluminöser, langsam sich absetzender Niederschläge. — Diese Niederschläge sind in überschüssigem Kali- oder Natronhydrat löslich und werden aus diesen Lösungen durch Zusatz von Salmiak abermals präcipitirt, und zwar vollständig beim Erwärmen. In Ammoniak ist das Thonerdehydrat schwer löslich.

2. Barytwasser oder kohlensaurer Baryt wirken gleichfalls fällend. Es schlägt sich Thonerdehydrat, gemengt mit basischem Salz, und wenn die Säure eine solche war, die auch den Baryt fällt, z. B. Schwefelsäure, zugleich unlösliches Barytsalz nieder.



$$2\,(Al_2O_3, 3\,SO_3) + 6\,BaO, CO_2 = 5\,BaO, SO_3 + Al_2O_3, 3\,HO + Al_2O_3, SO_3, 2\,HO + BaO, 2\,CO_2 + 4\,CO_2.$$

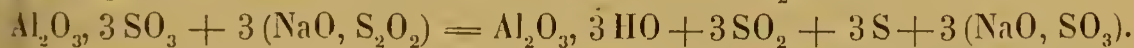
3. Schwefelammonium fällt Thonerdehydrat unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff.



$$Al_2O_3 + 3\,HCl + 3\,AmS, SH = Al_2O_3, 3\,HO + 3\,AmCl + 4\,HS.$$

4. Concentrirte Lösungen von schwefelsaurer Thonerde geben, mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak versetzt, nach einiger Zeit oktaedrische Krystalle von Alaun.

5. Verdünnte Lösungen von Thonerdesalzen lassen beim Kochen mit unterschwefligsaurem Natron alle Thonerde als Hydrat, gemengt mit Schwefel, unter Entweichen von SO_2 fallen.



$$Al_2O_3, 3\,SO_3 + 3\,(NaO, S_2O_2) = Al_2O_3, 3\,HO + 3\,SO_2 + 3\,S + 3\,(NaO, SO_3).$$

6. Neutrale, oder nur schwach saure Thonerdesalze werden durch Kochen mit überschüssigem essigsaurem Natron vollständig gefällt, indem sich überbasische Thonerdesalze niederschlagen.

7. Manche organische Substanzen, z. B. Weinsäure, Citronensäure, hindern die Fällung der Thonerde durch Alkalien. Sie müssen daher unter Umständen erst durch Glühen zerstört, und der verbleibende Rückstand in Salzsäure gelöst werden.

8. Phosphorsaures Natron fällt aus den neutralen Thonerdesalzen phosphorsaure Thonerde ($Al_2O_3, PO_5, 6\,HO$) als gallertartige,

in Säuren, selbst Essigsäure, und in kaustischem Kali oder Natron lösliche Masse. Aus dieser kalischen Lösung fällt Chlorbaryum oder Chlorcalcium sämmtliche Phosphorsäure, während die Thonerde gelöst bleibt, wenn eine hinreichende Menge von Aetzkali zugegen ist.

9. Thonerde und Thonerdesalze, auf der Kohle vor dem Löthrohr geglüht, mit etwas salpetersaurer Kobaltsolution befeuchtet und noch einmal geglüht, nehmen eine schöne lasurblaue Farbe an. Diese Reaction ist aber nicht unter allen Umständen beweisend für Thonerde, weil sie auch bei anderen, schmelzbaren Salzen eintritt, und weil die Anwesenheit anderer Körper neben der Thonerde störend wirken kann.

10. In Salzsäure unlösliche Thonerde-Verbindungen können durch Schmelzen mit doppelt schwefelsaurem Kali oder kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen werden. Bei manchen derselben gelingt auch die Lösung durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure.

§. 433. Die quantitative Bestimmung der Thonerde geschieht stets als reine Thonerde (Al_2O_3). Man fällt sie zu diesem Behufe aus ihren salmiakhaltigen Auflösungen mit überschüssigem Ammoniak, lässt absetzen, wäscht mit warmem Wasser den Niederschlag theils im Glase, theils auf dem Filter gut aus, trocknet ihn schliesslich und glüht. War Schwefelsäure anwesend, so muss das Glühen lange und sehr stark geschehen, damit die basische Verbindung vollständig beim Glühen zersetzt werde. Befeuchten mit kohlensaurem oder Aetzammoniak und abermaliges Glühen ist hierbei zu empfehlen.

Die Trennung der Thonerde von den seither abgehandelten Metallen der Alkalien und alkalischen Erden kann in salmiakhaltiger Flüssigkeit durch Ammoniak oder Schwefelammonium, wodurch keine der früheren Metallverbindungen, mit Ausnahme der phosphorsauren und oxalsauren Salze derselben, gefällt werden, die aber mit Thonerde selten zusammen vorkommen, geschehen. Von den phosphorsauren und oxalsauren Verbindungen des Kalks, des Baryts, Strontians und der Magnesia unterscheidet sich die Thonerde durch ihre Löslichkeit in verdünnter Kalilauge.

Auch durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron, oder mit essigsaurem Natron, kann die Thonerde aus nicht zu stark sauren Lösungen abgeschieden und durch Glühen zur quantitativen Bestimmung geeignet erhalten werden. Das durch diese letzteren beiden Stoffe kochend gefällte Thonerdehydrat, oder überbasische Thonerdesalz ist viel leichter filtrirbar, als das durch Ammoniak gefällte. Phosphorsäure und Kieselsäure müssen aber in allen Fällen, da sie mit der Thonerde niederfallen, berücksichtiget, d. h. vorher aus der Lösung entfernt werden.

Beryllium, Be = 7,0 (Glycium).

Von diesem in der Natur nur selten, und zwar meistens als Beryll, Smaragd und Chrysoberyll in Verbindung mit Kieselsäure und Thonerde vorkommenden Metall kennt man ein Oxyd, genannt Beryllerde, Be_2O_3, als weisses, in kaustischem Kali lösliches und daraus auf Zusatz von Wasser beim Kochen vollständig fällbares Pulver. — Das Beryllerdehydrat ist zum Unterschiede von Thonerdehydrat löslich in kohlensaurem Ammoniak und kochendem Salmiak.

Die Beryllerde-Salze schmecken süsslich.

Zirkonium, Zr = 67,2.

Es findet sich natürlich als Zirkon (Zr_2O_3, SiO_3). Das Metall ist gleich dem Beryllium bis jetzt nur im pulverförmigen Zustande dargestellt und bildet ein schwarzes, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver.

Zirkonerde, Zr_2O_3, ist ein weisses, unschmelzbares Pulver, welches als Hydrat in allen Säuren, nach dem Glühen aber nur in concentrirter Schwefelsäure löslich ist. — Kaustische Alkalien fällen Zirkonerdehydrat, lösen es aber, im Ueberschusse zugesetzt, nicht wieder auf. Schwefelsaures Kali schlägt eine in Wasser und Säuren fast unlösliche Doppelverbindung, schwefelsaures Zirkonerdekali genannt, nieder.

Yttrium, Y, Erbium, E, und Terbium, Tb,

finden sich sehr selten im Gadolinit, welcher hauptsächlich kieselsaure Yttererde ist; ferner im Orthit, Yttrotantalit und Yttrocerit.

Die Oxyde dieser Metalle sind: Yttererde (YO), Erbinerde (EO) und Terbinerde (TbO). Erstere und letztere sind weiss; Terbinerde gelb.

In kaustischen Alkalien sind sie unlöslich, in kohlensaurem Ammoniak löslich.

Thorium, Th = 59,6,

findet sich im Thorit und Pyrochlor als kieselsaure Verbindung. Die Thorerde, ThO, von Berzelius entdeckt, ist als schwefelsaures Thorerdekali in reinem Wasser löslich, aber unlöslich in überschüssigem schwefelsaurem Kali.

Cerium, $Ce = 47{,}2$, **Lanthan,** $La = 47$, und **Didym** $Di = 50$,

finden sich an Kieselsäure gebunden im Cerit, aus welchem sie durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure ausgezogen werden können. Aus dieser Lösung werden sie durch schwefelsaures Kali als citronengelbe Doppelsalze gefällt. — Durch Lösen in kochender verdünnter Salzsäure und Zusatz von Kali fallen ihre Oxydhydrate nieder. Kalte, stark verdünnte Salpetersäure löst daraus das Lanthanoxyd. Durch Behandlung mit kaustischem Kali und Chlor lösen sich Lanthan und Didym als Chlorverbindungen, während Ceroxyduloxyd als gelbes Pulver ungelöst bleibt. — In kohlensaurem Ammoniak sind sie sämmtlich löslich, in kaustischem Kali und Ammoniak unlöslich. Das Cerium bildet ein Oxydul, CeO, ein Oxyd, Ce_2O_3, und ein Oxyduloxyd. Von Lanthan und Didym kennt man nur je eine Oxydationsstufe mit 1 Aequiv. Sauerstoff. — Die Salze des Ceroxyduls sind farblos, die des Didyms rosenroth, das Hydrat violett; die des Lanthanoxyds sind farblos. — Das schwefelsaure Lanthanoxyd scheidet sich beim allmähligen Erwärmen seiner bei + 10 gesättigten Lösung in langen, farblosen Nadeln ab.

Diese sämmtlichen Metalle werden gleich der Thonerde durch Schwefelammonium als Oxydhydrate gefällt.

IV. Gruppe der Metalle.

Es gehören dazu: Mangan, Eisen, Uran, Kobalt, Nickel und Zink.

Die Oxyde und Oxydhydrate, so wie die Schwefel-Verbindungen und phosphorsauren Salze derselben sind in Wasser unlöslich, dagegen löslich in verdünnten Säuren. Sie werden im basischen Zustande durch Schwefelwasserstoff, oder im neutralen durch Schwefelammonium vollständig gefällt. Drei derselben, nämlich Nickel, Kobalt und Zink, werden auch aus Lösungen, die freie Essigsäure enthalten, durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, während die anderen drei dadurch nicht gefällt werden.

Die höheren Oxydationsstufen oder die ihnen entsprechenden Chlor-Verbindungen werden, mit Ausnahme derer des Eisens und Urans, durch Kochen mit Säuren oder Eindampfen in die niedersten Verbindungsstufen umgewandelt. — Während die phosphorsauren Salze des Eisens, Urans und Mangans in Wasser und in überschüssigem Ammoniak ganz unlös-

lich sind, sind die des Kobalts, Nickels und Zinks in überschüssigem Ammoniak löslich. Eisenoxyd, Manganoxyd und Uranoxyd fallen beim Kochen ihrer möglichst neutralen verdünnten Lösungen entweder schon für sich, oder doch wenigstens auf Zusatz von essigsaurem Natron nieder.

Mangan, Mn = 27,57.

Das Mangan wurde 1774 von Scheele als eigenthümlicher Körper zuerst erkannt und kurze Zeit darauf von Gahn metallisch dargestellt. Mehrere Verbindungen desselben waren schon früher als schwarze Magnesia beschrieben worden. §. 434.

Es findet sich in der Natur sehr verbreitet und häufig in der Gesellschaft von Eisen. Seine hauptsächlichsten natürlichen Verbindungen sind: Pyrolusit (MnO_2), Manganit (Mn_2O_3, HO), Hausmannit (Mn_3O_4), Manganspath (MnO, CO_2), Psilomelan (MnO, MnO_2 + HO, nebst Baryt und Kali), Manganblende (MnS), Rhodonit (3 MnO, 2 SiO_3).

Ausserdem findet es sich in vielen Eisenerzen, Kalksteinen, in Mineralquellen, im Meerwasser, in der Asche mancher Vegetabilien und auch in geringen Spuren im thierischen Körper.

Die Darstellung des metallischen Mangans kann elektrolytisch, und auf rein chemischem Wege durch Reduction von Manganoxyduloxyd oder kohlensaurem Manganoxydul mittelst Kohle geschehen. Doch ist dieselbe in beiden Fällen sehr schwierig, wegen der Strengflüssigkeit und leichten Wiederoxydirbarkeit des Metalls.

Deville hat es in der letzten Zeit bei sehr hohen Temperaturen mittelst Zuckerkohle reducirt und in einem zusammenhängenden Klumpen von röthlicher, dem Wismuth ähnlicher Farbe erhalten. Es war sehr hart, und sein Pulver zersetzte Wasser schon bei einer der gewöhnlichen sehr nahe kommenden Temperatur. — Silicium enthaltendes Mangan erhielt Brunner durch Reduction von Fluormangan oder Manganchlorür mittelst Natrium unter einer Kochsalzbedeckung als äusserst hartes, Stahl ritzendes und Glas schneidendes, einer hohen Politur fähiges Metall von 7,138 bis 7,206 specifischem Gewicht. Es lief beim Erhitzen an der Luft durch Oxydation braun an, zersetzte Wasser erst beim Kochen und löste sich in verdünnten Säuren leicht.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

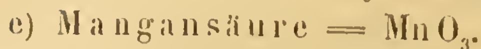
Das Mangan verbindet sich mit Sauerstoff in folgenden Verhältnissen:

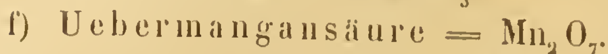
a) Manganoxydul = MnO,

b) Manganoxyd = Mn_2O_3,

c) Manganoxyduloxyd = Mn_3O_4,

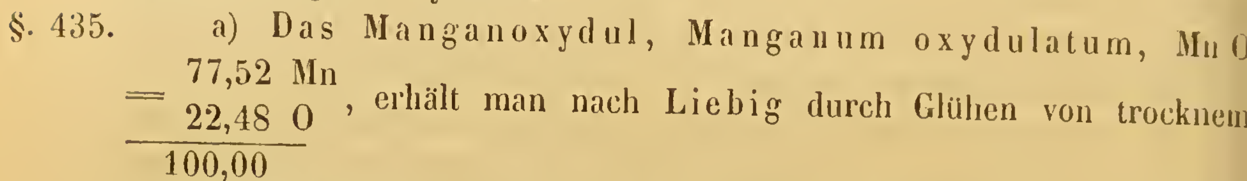

d) Manganhyperoxyd = MnO_2,


e) Mangansäure = MnO_3.


f) Uebermangansäure = Mn_2O_7.

Von diesen ist das Manganoxydul eine starke, das Manganoxyd ein schwache Salzbasis. Manganoxyduloxyd zerlegt sich bei Einwirkung vo Säuren in die beiden vorigen. Manganhyperoxyd ist indifferent und ver liert bei Einwirkung von Säuren ½ bis 1 Aequivalent Sauerstoff; di beiden übrigen sind schwache Säuren, die sich leicht zersetzen und durch Sauerstoffabgabe oxydirend wirken.

§. 435. a) Das Manganoxydul, Manganum oxydulatum, Mn O


$$= \frac{\begin{array}{r}77{,}52\ Mn\\22{,}48\ O\end{array}}{100{,}00}$$
, erhält man nach Liebig durch Glühen von trocknem oxalsaurem Manganoxydul. Unter Freiwerden von Kohlensäure und Kohlenoxydgas bleibt dasselbe als grünes Pulver zurück, welches bei Berührung mit einem glühenden Körper sich entzündet und zu Manganoxyduloxyd verglimmt.


$$MnO, C_2O_3 = MnO + CO_2 + CO.$$

Auch durch Reduction des glühenden Manganoxyduloxyds im Wasserstoffgasstrome kann es erhalten werden; oder durch Glühen von Manganchlorür mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Salmiak.


$$MnCl + NaO, CO_2 = MnO + NaCl + CO_2.$$

Durch den Zusatz von Salmiak verhütet man die Oxydation und reducirt etwa vorhandenes Oxyd. Es kann mit Wasser gewaschen werden, ohne sich zu oxydiren, wenn es die nöthige Cohärenz besitzt. Beim Erhitzen geht es in Manganoxyduloxyd über.

Das Manganoxydulhydrat, MnO, HO, schlägt sich als weisser, amorpher Körper nieder, wenn Manganoxydul-Salze mit kaustischen Alkalien zersetzt werden.


$$MnO, SO_3 + KaO, HO = MnO, HO + KaO, SO_3.$$

Es färbt sich durch Sauerstoff-Anziehung rasch gelb, braun, bis schwärzlich, indem es in Manganoxyduloxydhydrat übergeht.

Manganoxydul-Salze.

§. 436. Die Manganoxydul-Salze sind farblos oder schwach röthlich. Ueber die Ursache der röthlichen Färbung sind die Ansichten noch verschieden. Nach Gorgeu sind die Nickel- oder Eisenoxydul enthaltenden Salze weiss, die reinen wasserhaltigen Manganoxydul-Salze aber röthlich. Nach Anderen rührt die rothe Färbung von einem geringen Gehalte von Manganoxyd-Salz oder Kobaltoxydul-Salz her. Durch Kochen mit Salpetersäure werden dieselben nicht höher oxydirt.

Die hauptsächlichsten Salze sind:

1. Das schwefelsaure Manganoxydul, Manganum oxydulatum sulfuricum, $MnO, SO_3 = \begin{array}{r} 47{,}07\ MnO \\ 52{,}93\ SO_3 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$ §. 437.

Es entsteht beim Kochen, Eindampfen und starken Erhitzen von Braunstein (MnO_2) oder von Manganoxyduloxyd, kohlensaurem Manganoxydul u. s. w. mit Schwefelsäure und scheidet sich bei niederer Temperatur mit 7 Aequiv. HO in monoklinoedrischen Krystallen, bei + 15 bis 20° C. aber in Krystallen des triklinoedrischen Systems mit 15 Aequiv. HO, zwischen + 30 bis 40° wieder in Krystallen des monoklinoedrischen Systems mit 4 Aequiv. HO aus. Beim Kochen der concentrirten Lösung mit Schwefelsäure scheidet es sich wasserfrei aus. Zersetzt sich nicht in der Rothglühhitze. Das schwefelsaure Manganoxydul bildet mit den schwefelsauren Alkalien Doppelsalze mit 6 Aequiv. HO.

2. Das kohlensaure Manganoxydul, $MnO, CO_2 = \begin{array}{r} 61{,}79\ MnO \\ 38{,}21\ CO_2 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$ §. 438.

Es fällt als weisser Niederschlag, wenn schwefelsaures Manganoxydul oder Manganchlorür mit kohlensaurem Natron versetzt wird. Unlöslich in Wasser. In der Glühhitze seine Kohlensäure verlierend und bei Luftzutritt zu Manganoxyduloxyd werdend.

3. Das phosphorsaure Manganoxydul, $2MnO, HO, PO_5$ §. 439.

$= \begin{array}{r} 47{,}07\ MnO \\ 5{,}95\ HO \\ 46{,}98\ PO_5 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, der beim Mischen von Manganchlorür mit phosphorsaurem Natron und etwas freier Salz- oder Essigsäure entsteht. Im krystallisirten Zustande haben sie noch 6 Aeq. HO.

Ausserdem existiren noch ein phosphorsaures Manganoxydul nach der Formel $3MnO, PO_5 + 7HO$, durch Mischen von schwefelsaurem Manganoxydul mit phosphorsaurem Natron (Heintz), und ein phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak ($2MnO, AmO, PO_5 + 2HO$), durch Einwirkung von Ammoniak auf das erstere Salz darstellbar. Schuppig krystallinischer, weisser Niederschlag.

4. Salpetersaures Manganoxydul, MnO, NO_5, durch Auflösung des kohlensauren Salzes in verdünnter Salpetersäure darstellbar. §. 440.

b) Manganoxyd, $Mn_2O_3 = \begin{array}{r} 69{,}68\ Mn \\ 30{,}32\ O \\ \hline 100{,}00. \end{array}$ §. 441.

Es entsteht beim schwachen Glühen des salpetersauren Mangan-

oxyduls, oder des Manganoxydhydrats (siehe oben bei Manganoxydu hydrat). Es ist von hellbrauner Farbe und verliert bei stärkerem Glühe oder beim Kochen mit starken Säuren Sauerstoff, wobei es im erstere Falle in Mn_3O_4, im letzteren aber in Oxydul-Salz sich verwandelt. I der Kälte mit Säuren behandelt löst es sich unter Bildung von Mangar oxyd-Salz, oder bei Anwendung von Salzsäure unter Bildung von Mangar chlorid zu rothen oder braunen Flüssigkeiten auf, die sich beim Koche mit überschüssiger Säure unter Sauerstoff- oder Chlor-Entwicklung en färben und dabei in Oxydul-Salze oder Chlorür übergehen.

§. 442. Schwefelsaures Manganoxyd von der Formel Mn_2O_3, 3 S(hat Carius als amorphes, dunkelgrünes Pulver in Folge einer etw umständlichen Behandlung von reinem Manganhyperoxyd mit concentrirt Schwefelsäure bei einer Temperatur bis zu 138° C. erhalten. Zerfliess lich zu einer violetten, sich leicht zersetzenden Lösung. Beim Koche mit überschüssiger Schwefelsäure entwickelt das Salz Sauerstoff, bei Kochen mit Salzsäure Chlor. Diese Verbindung lässt sich auch zur Da stellung von reinem Manganoxydhydrat, Mn_2O_3, 3 HO, verwender indem man dieselbe blos mit vielem Wasser zu behandeln braucht, u reines Oxydhydrat von brauner Farbe zu erhalten.

Lösliche Mischungen von Oxyd- und Oxydul-Salzen des Mangans be sitzen eine schön violettrothe Farbe, und Alkalien fällen aus denselbe ein Gemenge von Oxydul- und Oxydhydrat.

§. 443. c) Das reine Manganoxyduloxyd, $Mn_3O_4 = Mn_2O_3$, Mn(

$$= \begin{array}{r} 72{,}11 \text{ Mn} \\ 27{,}89 \text{ O} \\ \hline 100{,}00 \end{array}$$

, ist diejenige Verbindung, in welche alle übrigen Oxyd und selbst manche beim Glühen zersetzbaren Salze schliesslich übergehen wenn sie bei Luftzutritt geglüht werden.

Es ist ein braunes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich in Säuren, beim Kochen mit Säuren unter Gasentwicklung in Oxydul-Salz oder Chlorür übergehend, beim Glühen mit Salmiak Manganchlorür, beim Glühen mit Eisenvitriol schwefelsaures Manganoxydul bildend. Beim Behandeln mit Salpetersäure löst sich salpetersaures Manganoxydul auf, und Manganhyperoxyd scheidet sich als Hydrat ab.

Das Hydrat des Manganoxyduloxyds entsteht, wenn die Lösung eines Ammoniak-Salz enthaltenden Manganoxydul-Salzes, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, der Luft ausgesetzt wird, oder wenn man in eine solche Lösung feinzertheiltes Manganhyperoxyd einträgt und erhitzt. Gelbbraunes Pulver.

§. 444. d) Das Manganhyperoxyd, Braunstein, $MnO_2 = \begin{array}{r} 63{,}28 \text{ Mn} \\ 36{,}72 \text{ O} \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Natürlich als Pyrolusit oder Graubraunsteinerz (Braunstein). Künst-ich erhält man es wasserfrei und rein, wenn concentrirte Lösungen on salpetersaurem Manganoxydul einer allmählig bis zu 155° C. steigen-len Temperatur ausgesetzt werden. Unter Entwicklung von salpetriger Säure scheidet es sich dabei als braunschwarze, glänzende Masse ab. Gemengt mit Manganoxydul erhält man es als $Mn_3O_5 = 2MnO_2 + MnO$ lurch Erhitzen von kohlensaurem Manganoxydul unter Luftzutritt bis zu $+ 300^{\circ}$. Diese letztere Gewinnungsweise ist insbesondere für die Chlor-alk-Fabriken von Wichtigkeit, da der verbrauchte Braunstein auf diesem Wege wieder zu Gute gemacht werden kann (*Forchhammer*).

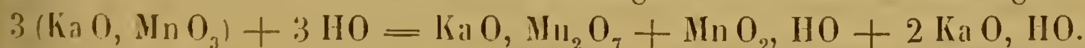
Als Hydrat erhält man es bei der Zersetzung des mangansauren und übermangansauren Kali's durch viel warmes Wasser, oder beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Manganoxydulhydrat oder kohlensaures Manganoxydul suspendirt ist, oder nach *Schönbein* beim Digeriren von Manganoxydul-Salzen mit Bleihyperoxyd. Tiefbraunes Pulver.

Zur Chlor- oder Sauerstoffdarstellung wird in der Regel der natür-iche Braunstein verwendet.

e) *Mangansäure*, $MnO_3 = \begin{array}{r} 53{,}46\ Mn \\ 46{,}54\ O \\ \hline 100{,}00. \end{array}$ §. 445.

Diese Säure ist bis jetzt im isolirten Zustande nicht erhalten wor-len. Man kennt sie nur in Verbindung mit einigen Basen und erhält . B. das mangansaure Kali (Chamaeleon minerale), KaO, MnO_3, durch Schmelzen von Manganhyperoxyd mit Aetzkali bei Luftzutritt, oder mit alpetersaurem Kali. Die erkaltete geschmolzene Masse, mit wenig Wasser behandelt, gibt eine dunkelgrüne Lösung, die, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet, grünbraune Krystalle des mangansauren Kali's iefert, die aus der Mutterlauge herausgelesen und auf einem Ziegel-teine getrocknet werden können. Sie besitzen die Form des schwefel-auren Kali's.

Löst man diese Krystalle in Wasser, oder verdünnt man die ur-prüngliche Lösung der geschmolzenen Masse mit vielem Wasser, so trübt ie sich bräunlich, es scheiden sich reichliche Flocken von Manganhyper-oxydhydrat aus, und die Flüssigkeit nimmt eine prachtvoll violett rothe Farbe an. Sie enthält nunmehr übermangansaures Kali in Lösung.



$$3(KaO, MnO_3) + 3HO = KaO, Mn_2O_7 + MnO_2, HO + 2KaO, HO.$$

Der mangansaure Baryt, BaO, MnO_3, ist ein grünes, in Wasser ast unlösliches Pulver.

Eine analoge Zerlegung wie Wasser bewirken auch freie Säuren, wenn sie mit mangansauren Salzen zusammenkommen.

§. 446. f) Uebermangansäure, Mn_2O_7 = 49,61 Mn
50,39 O
100,00.

Auch diese Säure ist hauptsächlich nur in ihren Verbindungen m den alkalischen Basen bekannt. Diese letzteren bilden sich aber, w bei der Mangansäure schon mitgetheilt wurde, bei der Zersetzung d mangansauren Salze durch Wasser oder Säuren.

Doch lässt sich die Uebermangansäure nicht für längere Zeit wed im freien Zustande, noch als Hydrat erhalten.

Wird eine etwas grössere Menge von übermangansaurem Kali n ganz concentrirter Schwefelsäure übergossen, so zersetzt sich die Mas nach Wöhler unter Entwicklung rother Flammen und unter Freiwerd von Sauerstoff und Ausscheidung brauner Fäden und Flocken von Manga oxyd. P. Thenard beschreibt die wasserfreie Säure als dunkel olive grünen Körper von einem an Chlor und Ozon erinnernden Geruch Sie detonirt zwischen 30 bis 40°, zersetzt sich in Berührung mit Silbe oxyd, Quecksilberoxyd und Manganoxyd, verhält sich also dem Wasse stoffhyperoxyd analog. Bei ihrer Darstellung ist daher grosse Vorsic nöthig. — Mit wasserfreier Schwefelsäure scheint sie sich zu einem kr stallisirbaren Körper verbinden zu können.

Da übermangansaure Salze mit verdünnten Säuren nicht sogleic Superoxyd abscheiden, so scheint sie als Hydrat einige Zeit existiren z können. Beim Erwärmen zersetzt sie sich aber schnell.

Die übermangansauren Salze sind nach Mitscherlich m den überchlorsauren isomorph.

Das wichtigste dieser Salze ist:

§. 447. Das übermangansaure Kali, KaO, Mn_2O_7 = 29,83 KaO
70,17 Mn_2O_7
100,00.

Dieses in der neueren Zeit so vielfach in der Maassanalyse verwendet Salz wird erhalten, indem man 3½ Theile chlorsaures Kali und 4 Theil fein pulverisirten Pyrolusit in 5 Theile schmelzendes Aetzkali einträgt Man schmilzt unter fortwährendem Umrühren in einem eisernen Tiege so lange, bis die Masse trocken ist und schwach glüht. Man trägt hier auf die pulverisirte Schmelzmasse in 200 Theile kochendes Wasser und erhält sie so lange im Kochen, bis sie tief violettroth geworden ist, läss absetzen, giesst die klare Lösung von dem Rückstande ab, wäscht diesen noch mit Wasser gut aus und vereinigt sämmtliche Lösung. — Als Titrirflüssigkeit kann sie geradezu dienen.

Will man das Salz aber krystallisirt haben, so neutralisirt man unter fortwährendem Abdampfen so lange mit verdünnter Salpetersäure, bis eine Probe der Flüssigkeit in Magnesiasalzen nur geringe Fällung mehr

bewirkt, dampft hierauf bis zur beginnenden Krystallbildung ein und lässt erkalten. Die anschiessenden Krystalle werden auf einem Ziegelsteine getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch mehr, jedoch etwas unreinere Krystalle.

Das krystallisirte Salz erscheint fast schwarz, metallglänzend und bildet regelmässige, meist nadelförmige Krystalle des rhombischen Systems. Es ist in 15—16 Theilen kalten Wassers löslich, damit eine prachtvoll violettrothe Flüssigkeit bildend, die selbst bei sehr starker Verdünnung noch lebhaft gefärbt erscheint. Diese Lösung gibt ausserordentlich leicht an viele andere Körper Sauerstoff ab und wird dadurch entfärbt. Auf dieser Eigenschaft beruht ihre Anwendung als Titrirflüssigkeit zur Bestimmung von Eisenoxydul und allen jenen Metalloxyden, die zwei Oxyde bilden, von denen das niedere durch Chamaeleon-Lösung in das höhere übergehen kann, ferner von Kleesäure, Braunstein, Indigo, Traubenzucker u. s. w. u. s. w.

Hinsichtlich der Anwendung der Lösung dieses Salzes (Chamaeleon-Lösung) als Titrirflüssigkeit ist hauptsächlich Folgendes zu beachten:

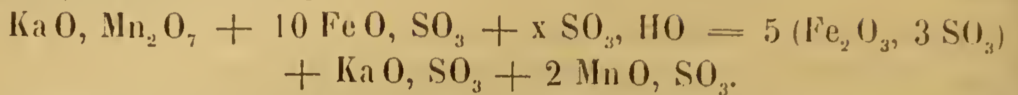
Die Chamaeleon-Lösung wird sowohl durch viele oxydable Stoffe, als auch durch längeres Aufbewahren von selbst zersetzt; im letzteren Falle unter Ausscheidung von Manganhyperoxydhydrat. Es müssen daher von der dargestellten Lösung alle Substanzen fern gehalten werden, die dieselbe in ihrer Zusammensetzung verändern können, z. B. Weingeist, Papier, Caoutchouk u. s. w.; es muss die Lösung selbst auf ihren Gehalt geprüft, und da derselbe, wie gesagt, auch ohne Hinzukommen fremder Stoffe, durch Selbstzersetzung geringer wird, so muss die Titre-Stellung öfter wiederholt werden.

Zu diesem Behufe bewahrt man die Chamaeleon-Lösung in gut geschlossenen und gegen das Licht geschützten Gefässen auf. Bei der Anwendung derselben dienen die Büretten Fig. 67 und Fig. 68.

Da die Chamaeleon-Lösung eine alkalische Flüssigkeit ist und ihre Wirksamkeit auf Zersetzung in Sauerstoff und niedere Manganoxyde beruht, so muss, damit diese letzteren in Lösung bleiben und vollständige Reduction zu Manganoxydul stattfinden könne, damit ferner die Flüssigkeit nicht trübe werde, die zu titrirende Flüssigkeit stark sauer sein. Hier ist nun zu beachten, dass verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure bei niederen Temperaturen nicht zersetzend auf die Chamaeleon-Lösung wirken, dass dagegen concentrirte Salzsäure oder selbst verdünnte in der Wärme, dass ferner Chlor und die niederen Oxyde des Stickstoffs (NO_2, NO_3 und NO_4) sehr bedeutend die Zusammensetzung der Chamaeleon-Lösung verändern, daher ebenso vermieden werden müssen, wie organische Stoffe.

Die Titre-Stellung der Chamaeleon-Lösung geschieht mittelst einer

aus gewogenem reinem Eisen frisch bereiteten, oxydfreien schwefelsaure Eisenoxydul-Salz-Lösung.



$$KaO, Mn_2O_7 + 10\,FeO, SO_3 + x\,SO_3, HO = 5\,(Fe_2O_3, 3\,SO_3) + KaO, SO_3 + 2\,MnO, SO_3.$$

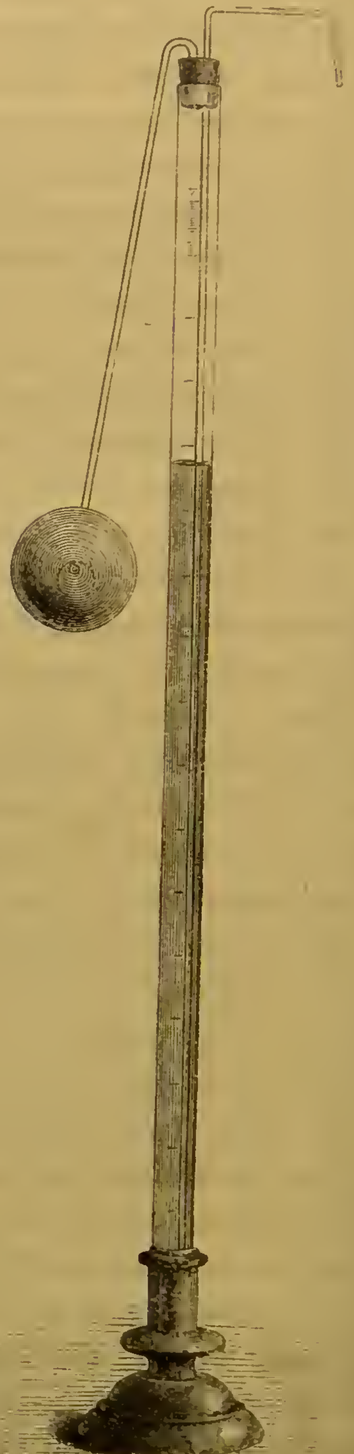
Hätte man z. B. 0,250 Grmm. reinen Eisendraht in einem mit einen Kork, durch welchen eine dünne, im Winkel horizontal und dann abwärts gebogene Glasröhre geht, gut verschlossenen Kolben in verdünnter Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst, und hierauf mit ausgekochtem destillirtem Wasser bis auf 250 C.-C. verdünnt, und es würden, um diese 250 C.-C. vollständig in Eisenoxyd-Salz umzuwandeln, d. h. bis zu dem Eintritt einer auch beim Umrühren nicht mehr verschwindenden röthlichen Färbung, 25 C.-C. Chamaeleon-Lösung nöthig gewesen sein, so entsprechen 100 C.-C. der

Fig. 67.



Chamaeleon-Bürette.

Fig. 68.



Mohr's neue Chamaeleon-Bürette mit Caoutchouk-Kugel.

Chamaeleon-Lösung 1,0 Grmm. metallischem Eisen oder 1,285 Grmm. Eisenoxydul,

$$\begin{array}{lll} & \text{C.-C.}\quad \text{Fe} \qquad \text{C.-C.}\quad \text{Fe} & \\ \text{denn} & 25 : 0{,}250 = 100 : x. & x = 1{,}0, \\ & \text{Fe}\quad \text{FeO} & \\ \text{und} & 28 : 36 = 1{,}0 : x. & x = 1{,}285. \end{array}$$

Anstatt des nach obiger Methode frisch dargestellten schwefelsauren Eisenoxyduls kann man sich auch des leicht, wie später gezeigt werden wird, oxydfrei darstellbaren Doppelsalzes, des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks bedienen, von welchem im lufttrocknen Zustande 1,75 Grmm. gleich sind 0,250 Grmm. metallischem Eisen.

Endlich lässt sich der Titre der Chamaeleon-Lösung auch auf Oxalsäure stellen nach folgendem Schema:



$$KaO, Mn_2O_7 + 5\,C_2O_3 + x\,SO_3, HO = KaO, SO_3 + 2\,MnO, SO_3 + 10\,CO_2.$$

Man nimmt hierzu die S. 284 beschriebene Normalkleesäure, die man auf das 10fache mit destillirtem Wasser verdünnt (also 100 C.-C. auf 1000 C.-C.), misst eine beliebige Quantität ab, erwärmt gelinde, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit so viel Chamaeleon-Lösung, bis die rothe Färbung eintritt.

Bei allen Proben mit Chamaeleon-Lösung ist es zweckmässig, einen Bogen weissen Papieres unter das betreffende Glas zu legen. Die geringste Spur von Färbung wird in der Flüssigkeit dadurch leicht beobachtet.

Saint Gilles*) schlug neuerdings vor, als Basis für den Titre den Sauerstoff zu nehmen, welchen das übermangansaure Salz an die reducirenden Körper abgibt. So würde z. B. 350 der Titre einer Flüssigkeit sein, welche 1 Grmm. Sauerstoff auf 350 C.-C. abgibt.

Verbindungen des Mangans mit den Salzbildern und Schwefel.

1. Manganchlorür, Manganum muriat., $MnCl = \begin{array}{r} 43{,}74\ Mn \\ 56{,}26\ Cl \\ \hline 100{,}00, \end{array}$ §. 448.

wird in Verbindung mit 4 Aequiv. Wasser in monoklinoedrischen rosenrothen Krystallen erhalten durch Auflösen der Oxyde oder des kohlensauren Salzes in kochender Salzsäure und Abdampfen zur Krystallisation; oder durch Glühen von Braunstein mit Salmiak und Auskochen des Rückstandes mit Wasser. — Ueber 100° erhitzt verliert es sein Wasser und schmilzt bei Rothglühhitze zu einer beim Erstarren blättrig krystallinischen Masse. In Wasser und Weingeist leicht löslich.

2. Manganchlorid, Mn_2Cl_3, kann nur als Flüssigkeit und in der

*) Compt. rend. XLVI. p. 624.

Kälte erhalten werden. Beim Erwärmen entweicht Chlor und es wird zu Chlorür. Braune Lösung.

§. 449. 3. Schwefelmangan, Mangansulfür, MnS, entsteht als fleischrother Niederschlag, der sich an der Luft durch Oxydation braun färbt, wenn Manganoxydul-Salze oder Manganchlorür-Lösung durch Schwefelammonium gefällt werden. Leicht löslich in Säuren unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung. — Findet sich natürlich als Manganglanz oder Alabandin.

Ein doppelt Schwefelmangan, MnS_2, kommt zu Altsohl in Ungarn vor. Es hat in der Mineralogie den Namen Hauerit und krystallisirt in regulären Oktaedern.

Analytische Nachweisung und Bestimmung der Manganverbindungen.

§. 450. In analytischer Beziehung kann es sich entweder einfach nur darum handeln, die Anwesenheit von Mangan überhaupt nachzuweisen, oder es soll gleichzeitig die Oxydationsstufe und die Quantität jedes einzelnen Oxydes ermittelt werden.

Zur Entdeckung von Mangan überhaupt können folgende Versuche dienen:

1. Im Falle die zu prüfende Substanz fest ist, oder als Niederschlag aus einer Flüssigkeit erhalten wurde, schmilzt man eine kleine zerriebene Probe derselben mit einer Mischung aus Soda und Salpeter auf dem Platinblech. Die geringste Spur von Mangan gibt sich durch Bildung von grünem mangansaurem Kali oder Natron in der geschmolzenen Masse zu erkennen.

2. Schmilzt man an einem Platindraht eine Borax-Perle, taucht dieselbe in das mässig befeuchtete Pulver des auf Mangan zu prüfenden Stoffes und bringt nun noch einmal vor dem Löthrohr die Perle zum guten Schmelzen, so nimmt dieselbe, im Falle Mangan zugegen ist, eine schön amethystrothe Farbe an.

3. Da sämmtliche höhere Oxyde des Mangans durch Kochen mit Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff, und durch Kochen mit Salzsäure unter Entwicklung von Chlor in die einfacheren Verbindungen des Oxydul-Salzes oder des dem Oxydul-Salze in den Reactionen ganz gleichen Chlorürs verwandelt werden, so kann die Entwicklung dieser Gase, insbesondere des so charakteristisch sich verhaltenden und leicht nachweisbaren (vergl. §. 181) Chlors, zur Erkennung der Oxydationsstufe dienen. — Man beachte in dieser Hinsicht, dass alle über dem Manganoxyd (Mn_2O_3) stehenden Oxyde schon in der Kälte beim Uebergiessen mit Salzsäure Chlor entwickeln, dass dagegen das Manganoxyd erst beim Erhitzen, das Manganoxydul aber selbst beim Kochen mit Salzsäure kein Chlor liefert.

4. Die nach längerem Kochen vorhandenen löslichen Manganverbindungen (Oxydul-Salze oder Chlorür) werden gefällt:

a) durch kaustische Alkalien — weiss, an der Luft schnell braun werdend — MnO, HO.

b) Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Ammoniak-Salzen bewirkt kaustisches Ammoniak keine Fällung; setzt man aber die mit Ammoniak versetzte Flüssigkeit der Luft aus, so scheidet sich das durch Sauerstoffaufnahme entstandene und in Ammoniak-Salzen unlösliche Oxydhydrat in bräunlichen Rinden ab.

c) Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Manganoxydul, welches durch Ammoniak und Luft sich bald braun färbt. Es ist in Ammoniak nicht löslich.

d) Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren Lösungen keine Fällung.

e) Schwefelammonium gibt einen fleischrothen, in Säuren, selbst in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Schwefelmangan.

f) Chlorkalk fällt braunschwarzes Hyperoxydhydrat.

g) Kohlensaurer Baryt bewirkt keine Veränderung.

h) Chlorfreie Lösungen, mit Mennige versetzt und hierauf mit starker Salpetersäure gekocht, geben Uebermangansäure, welche die Flüssigkeit nach Abscheidung des unlöslichen Bleihyperoxydes intensiv violettroth färbt. Sehr empfindliche Reaction.

i) Neutrale Manganoxydul-Salze werden beim Digeriren mit Bleihyperoxyd vollständig zersetzt. Alles Mangan fällt als Manganhyperoxyd nieder (Schönbein und Gibbs), während ein entsprechender Theil von Bleioxyd sich auflöst.

5. Lösungen, welche Manganoxyd enthalten, sind braun gefärbt, geben mit Ammoniak, selbst bei Anwesenheit von Ammoniak-Salzen, braune Fällungen, werden durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel, und durch Kochen unter Gasentwicklung farblos; geben mit kohlensaurem Baryt Niederschläge von Manganoxydhydrat.

6. Manganhyperoxyd, Mangansäure und Uebermangansäure sind durch ihr oben geschildertes Verhalten leicht zu erkennen.

Die quantitative Bestimmung des Mangans geschieht meistens §. 451
in der Form des Manganoxyduloxyds, nachdem es entweder als Manganoxydulhydrat, oder als kohlensaures Manganoxydul, bisweilen auch als Manganhyperoxyd, gefällt worden ist. Oefter wird es auch als Schwefelmangan gefällt, dann wieder in Säure gelöst und mit kohlensauren Alkalien präcipitirt.

Die Trennung von Thonerde u. s. w. geschieht durch Kochen mit überschüssigem Kalihydrat, worin die Thonerde löslich ist, das Man-

ganoxydulhydrat nicht. — Oder durch Digestion mit kohlensaurem Baryt, der die Thonerde fällt, das Manganoxydul nicht.

Die Trennung von den alkalischen Erden und Alkalien kann entweder durch gelbes Schwefelammonium in Ammoniak-Salze enthaltender Lösung geschehen, wobei nur Schwefelmangan fällt; oder nach Gibbs durch Zusatz von Bleihyperoxyd zur möglichst neutralen, salzsauren, salpetersauren oder schwefelsauren Lösung der Basen. Die Flüssigkeit wird mit dem zugesetzten Bleihyperoxyd bei etwa 85° C. unter öfterem Umrühren etwa 1 Stunde lang digerirt, hierauf der alles Mangan und das überschüssige Bleihyperoxyd enthaltende Niederschlag abfiltrirt, mit siedendem Wasser, dem, im Falle Magnesia oder Thonerde zugegen sind, einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden, ausgewaschen, geglüht, mit rauchender Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt, und durch Schwefelwasserstoff das Blei gefällt. Nach abfiltrirtem Schwefelblei wird das Mangan durch kohlensaures Natron gefällt.

Nach Schiel kann auch aus der essigsauren Lösung das Mangan vollständig durch Chlorgas als Manganhyperoxyd gefällt werden, während die Alkalien und alkalischen Erden in Lösung bleiben.

Braunsteinprobe.

§. 452. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an reinem Manganhyperoxyd geschieht nach folgenden Principien:

1. Eine Auflösung von Oxalsäure, mit Manganhyperoxyd und überschüssiger Schwefelsäure zusammengebracht, gibt schwefelsaures Manganoxydul und freie Kohlensäure.



$$MnO_2 + C_2O_3 + SO_3, HO = MnO, SO_3 + 2\,CO_2.$$

Für je ein Aequiv. $MnO_2 = 43{,}57$ entwickeln sich 2 Aequiv. $CO_2 = 44$. Wenn demnach die Zersetzung in einem der in §. 276 beschriebenen Kohlensäure-Apparate vorgenommen wird, so zeigt der Gewichtsverlust die Menge der entwickelten Kohlensäure an. Daraus lässt sich aber mit Zugrundelegung obiger Zahlen (44 : 43,57) die Menge des reinen Manganhyperoxyds berechnen (Fresenius und Will). Man kann auch nach Mohr einen Ueberschuss von gemessener Normalkleesäure (vergl. S. 284) anwenden, den nicht zersetzten Antheil derselben nach vollendetem Process mittelst Chamaeleon-Lösung zurücktitriren, und von der ursprünglich angewendeten Menge abziehen.

2. Man bestimmt die Quantität von Chlor, welche durch Kochen einer gewogenen Menge des Braunsteins entwickelt wird, indem man dasselbe entweder nach Bunsen (S. 143) Jod ausscheiden, oder nach Mohr arsenige Säure in Arsensäure verwandeln lässt (S. 141 und 222) und diese maassanalytisch bestimmt. 1 Aequiv. Cl entspricht 1 Aequiv. MnO_2.

3. Man löst eine gewogene Menge von Eisen in Salzsäure in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, bringt hierauf den gewogenen pulverisirten Braunstein hinzu und kocht, bis derselbe sich gelöst hat. Eine dem frei werdenden Chlor entsprechende Menge Eisenchlorür wird zu Eisenchlorid.



$$3\,FeCl + MnO_2 + 2\,HCl = 2\,Fe_2Cl_3 + MnCl + 2\,HO + FeCl.$$

Der unzersetzt gebliebene Antheil $FeCl$ wird mittelst einer Lösung übermangansauren Kali's oder doppelt chromsauren Kali's ermittelt, und damit zugleich aus der Differenz die zu Fe_2Cl_3 gewordene Menge. 1 Aequiv. Fe_2Cl_3 entspricht dann 1 Aequiv. MnO_2. — Anstatt des metallischen Eisens kann man auch abgewogene Mengen von reinem Eisenvitriol oder von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak anwenden.

4. Nach **Price** wird der zu untersuchende Braunstein in einer titrirten Lösung von arseniger Säure in Salzsäure (113,53 Gran AsO_3 in 100 Vol., entsprechend 100 Gran MnO_2) aufgelöst und die nicht in Arsensäure übergeführte Menge der arsenigen Säure durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali ermittelt.

5. Nach **Streng** erhitzt man den gepulverten Braunstein mit überschüssigem Zinnchlorür und Salzsäure, wobei Zinnchlorid und Manganchlorür entstehen. Die Menge des nicht zu Zinnchlorid gewordenen Zinnchlorür wird mittelst einer Normallösung von vorher geschmolzenem und dann zu 10 Grmm. in 1/2 oder 1 Liter Wasser gelöstem saurem chromsaurem Kali bestimmt. 83,2 Theile saures chromsaures Kali entsprechen 100 Theilen Zinn. Die vollendete Oxydation des Zinnchlorürs wird durch in die Flüssigkeit gebrachten verdünnten Jodkaliumstärkekleister angezeigt, welcher mit dem Verschwinden des letzten Antheils von Zinnchlorür plötzlich blau wird.

Da jedoch der Braunstein stets Eisenoxyd enthält und dieses hierbei gleichfalls oxydirend auf das Zinnchlorür wirkt, da ferner bei Anwesenheit von sehr viel Wasser Chromsäure und Zinnchlorür einander nicht zersetzen, so ist diese Methode nicht sehr zu empfehlen.

Ausserdem muss bei den Braunsteinproben natürlich auch der Wassergehalt durch Trocknen bei 100—120° C., ferner bisweilen der Gehalt an Eisen, Kalk, und in Salzsäure unlöslichen Stoffen bestimmt werden, was nach den allgemeinen analytischen Methoden geschieht.

Eisen, Fe = 28.

§. 453. Obschon das Eisen nur höchst sparsam, und zwar nur in den verhältnissmässig seltenen Meteorsteinen, im gediegenen Zustande natürlich vorkommt, so gehört es doch zu den am längsten bekannten und am frühesten verarbeiteten Metallen. — Auch das Platin des Uralgebirges ist von kleinen Mengen metallischen Eisens (5—13 p. C.) begleitet. Ausserdem kommt das Eisen im anorganischen Naturreiche hauptsächlich in folgenden Verbindungen vor: Magneteisenstein (FeO, Fe_2O_3), Eisenglanz (Fe_2O_3), Brauneisenstein ($2 Fe_2O_3, 3 HO$), Lepidokrokit (Fe_2O_3, HO), Spatheisenstein (FeO, CO_2). Seltener als Eisenvitriol ($FeO, SO_3 + 6 HO$), Vivianit ($3 FeO, PO_5 + 8 HO$), Würfelerz ($3 FeO, AsO_5 + 3 Fe_2O_3, AsO_5 + 18 HO$), Skorodit ($Fe_2O_3 AsO_5 + 4 HO$). — Sehr häufig endlich als Schwefelkies (FeS_2), Magnetkies ($5 FeS, Fe_2S_3$), Arsenikkies ($FeS_2, FeAs_2$) u. s. w. Endlich kommt das Eisen noch in einer grossen Menge anderer Mineralien, theils als Eisenoxydul, theils als Eisenoxyd, neben anderen mit beiden Oxyden isomorphen Körpern vor; es geht durch Verwitterung von Mineralien und dasselbe enthaltenden Gebirgsarten in die Zusammensetzung der Dammerde und der meisten Quellwässer ein, und wird auf diesem Wege den Vegetabilien und Thieren zugänglich. In letzteren findet es sich dann insbesondere in den Blutkörperchen und in der Milz verhältnissmässig reichlicher vor, als in anderen Körpertheilen.

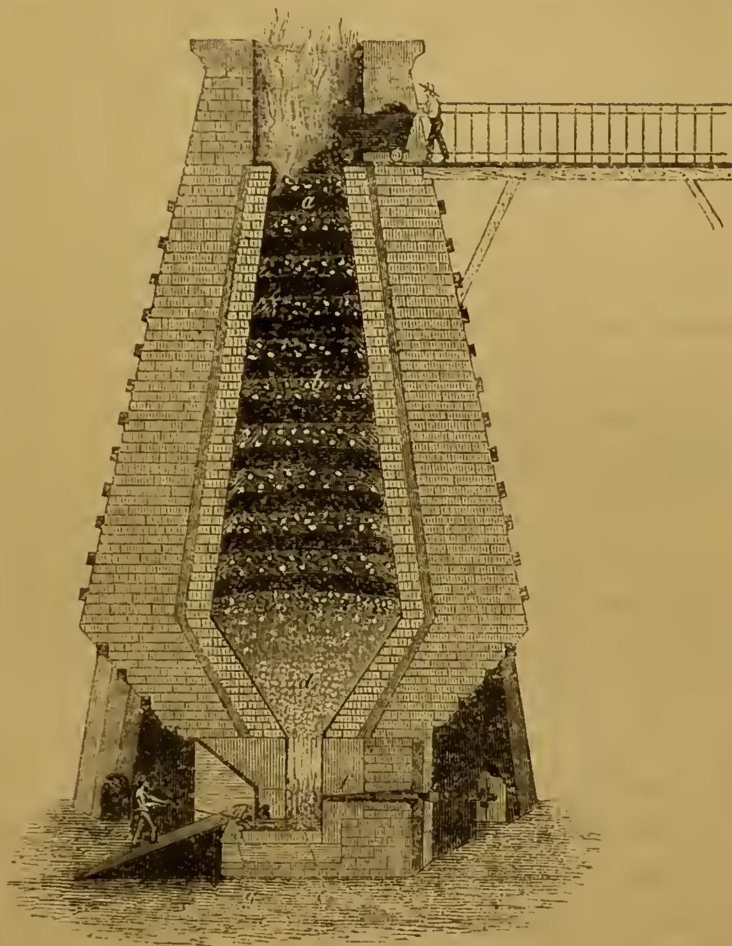
§. 454. Die Gewinnung des metallischen Eisens geschieht aus seinen Erzen, nachdem dieselben manchmal vorher geröstet, d. h. von Schwefel, Arsenik, Wasser u. s. w. durch höhere Temperatur befreit, dann gattirt, d. h. reichere und ärmere Erze gemischt und mit den Zuschlägen (Thon, Kalk und Kiesel behufs der Schlackenbildung) versehen worden sind, in den Hohöfen durch Reduction mit Kohle bei hohen Temperaturgraden. Die neben dem durch Kohle und Kohlenoxydgas reducirten Eisen sich bildende, aus kieselsaurer Thonerde, kieselsaurem Kalk und kieselsaurem Eisenoxydul bestehende Schlacke überzieht das reducirte Eisen mit einer glasartigen, die Wiederoxydation desselben hindernden Hülle. Das geschmolzene Metall sammelt sich, überlagert von der Schlacke, in dem untersten Theile des Hohofens, und wird nach Entfernung der überflüssigen Schlackenmassen von Zeit zu Zeit abgelassen und in Sandformen geleitet, in denen es erstarrt.

Der Fig. 69 abgebildete Hohofen besteht aus 3 Haupttheilen. Die Einfüllung von gattirtem Erz, Zuschlag und Kohlen geschieht von oben. In dem Raume *a. b* verliert die Beschickung ihre letzten Antheile von flüchtigen Stoffen. In *b. c* erfolgt die Reduction, in *c. d* die chemische Verbindung mit Kohlenstoff und in *d. e* die Niederschmelzung des Me-

falls zur flüssigen Metallmasse, die dann bei *g* abgelassen wird. Der Raum über *a* heisst Gicht, der von *a*—*c* Kernschacht, der von *c*—*d* Rast und der von *d. e* Gestell. *g* ist der sogenannte Wallstein.

Die durch die Düsen *f* des Gebläses zuströmende Luft bildet mit der glühenden Kohle Kohlensäure. Diese selbst in Berührung mit glühender Kohle wird zu Kohlenoxydgas, dieses reducirt das Eisenoxyd zu metallischem Eisen. Nebenbei bilden sich aus dem Stickstoff der Luft und aus Kohle und reducirten Alkalien auch Cyan-Verbindungen, die ebenfalls kräftig reducirend wirken. — Schliesslich entweichen die entstandenen Gase durch den oberen Theil des Ofens, wo sie als sogenannte Gichtflamme herausbrennen. Diese Gichtflamme wird in neuerer Zeit häufig dazu benutzt, die Gebläseluft zu erwärmen. (Speisung des Hohofens mit heisser Luft, wodurch die Abkühlung des Schmelzraumes *d. e*, in den die Gebläseluft einströmt, bedeutend vermindert wird.)

Fig. 69.



Eisenhohofen.

Das so dargestellte Eisen heisst Roheisen oder Gusseisen und ist entweder von grauer oder weisser Farbe. Es enthält neben Schwefel, Phosphor, Silicium, Aluminium, Mangan u. s. w. hauptsächlich Kohle, und zwar von 2,5—5,8 p. C., theils chemisch gebunden, theils in der Form von Graphit, beigemengt. Es kann in diesem Zustande nur zu Gusswaaren verwendet, aber nicht gehämmert werden.

Für letztere Verarbeitung wird es noch dem sogenannten Frischprocess unterworfen, welcher eine Minderung des Kohlegehaltes und die Entfernung des grössten Theiles der übrigen fremden Stoffe zum Zwecke hat. Diese Operation geschieht durch nochmaliges Erhitzen des

Eisens bis zum Schmelzen, und zwar entweder auf offenen Herden mit Gebläseluft (deutscher Frischprocess), oder in Flammöfen, auch Puddelöfen genannt. (Englisches Verfahren.) Hierbei verbrennt die überschüssige Kohle theils durch den Sauerstoff der Luft, theils durch den Sauerstoff von zugesetztem oder gebildetem Hammerschlag (Eisenoxyduloxyd) oder der Gaarschlacke (kieselsaurem Eisenoxydul). Ebenso werden Schwefel, Phosphor, Silicium u. s. w. oxydirt und bei der nachfolgenden Bearbeitung des glühenden Eisens mit dem Hammer als Schlacken ausgepresst. — Das so bearbeitete Eisen wird entweder unter dem Hammer, oder zwischen Walzwerken in längliche Stäbe oder Stangen ausgereckt und heisst nun Stabeisen. — Die vielfache Anwendung, die es in diesem Zustande findet, ist insbesondere in seiner Härte, Elasticität, Streck- und Dehnbarkeit, Schweissbarkeit und schweren Schmelzbarkeit begründet. Die Härte wird namentlich noch durch schnelles Abkühlen desselben erhöht. — Das Stabeisen hat einen faserig-körnigen Bruch von lichtgrauer Farbe und ein spec. Gewicht von 7,4 bis 7,9, ist magnetisch, und enthält etwa ½ p. C. Kohlenstoff. Ein Gehalt an Phosphor macht dasselbe kaltbrüchig, ein Gehalt an Schwefel rothbrüchig, d. h. es bricht beim Hämmern in der Rothglühhitze zusammen.

Zwischen dem Stabeisen und Gusseisen steht im Kohlenstoffgehalte der Stahl. Er enthält zwischen 1—2 p. C. Kohlenstoff. Er wird entweder aus Gusseisen durch Entziehung von Kohlenstoff (Frischstahl, Gerbstahl), oder aus Stabeisen durch Hinzuführung von Kohlenstoff gewonnen (Cementstahl, Brennstahl, Gussstahl). Manchmal wird die Verstahlung nur auf der Oberfläche, durch Bestreuen mit Blutlaugensalzpulver und Glühen, hervorgerufen.

Der Stahl ist von feinkörnigem Gefüge, lässt sich sehr gut poliren und durch schnelle Abkühlung noch härter machen, als das Stabeisen. In der Weissglühhitze wird er schweissbar; beim Erhitzen an der Luft nimmt er durch partielle Oxydation verschiedene Farben je nach der Temperatur, der er ausgesetzt war, an (Anlassen des Stahls). Sein spec. Gewicht ist 7,6—7,8. Er schmilzt leichter, als Stabeisen.

§. 455. Chemisch reines Eisen kann in feinzertheiltem Zustande durch Behandlung von erhitztem, am besten durch Glühen von Eisenvitriol mit Kochsalz erhaltenem Eisenoxyd mit Wasserstoffgas in Glasröhren erhalten werden. Es muss aber, um es zu conserviren, alsbald nach beendeter Operation die Glasröhre zugeschmolzen werden, indem es sich sonst an der Luft entzündet und oxydirt. Im compacteren Zustande erhält man es in der Form eines fast silberweissen Metallklumpens von krystallinischem Bruch und von 7,84 spec. Gewicht durch Zusammenschmelzen von 4 Theilen feiner Eisenfeile mit 1 Theil Eisenoxyd in einem gut ziehenden Ofen. In letzterem Falle oxydirt es sich nicht in trockner Luft.

Das gewöhnliche Eisen rostet in feuchter Luft, d. h. es überzieht sich mit einer Schicht Oxydhydrat. Säuren begünstigen die Oxydation. Auch unter Wasser rostet das Eisen, wahrscheinlich durch Vermittlung des absorbirten Sauerstoffes des Wassers. Dass das Eisen im glühenden Zustande und unter Mitwirkung von Säuren auch Wasser zersetze, wurde bereits früher (§. 156) mitgetheilt. Von manchen Säuren, z. B. Salpetersäure von 1,39 spec. Gewicht, von Chromsäure und Jodsäure, wird das Eisen nicht angegriffen, während es von einer verdünnteren Salpetersäure sehr leicht unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydulgas gelöst wird. Man hat dieses Verhalten des Eisens den passiven Zustand desselben genannt. Die eigentliche Ursache ist noch nicht vollständig aufgeklärt.

Unter dem Namen Limatura ferri alkoholisata oder Limatura Martis praeparata ist ein metallisches Eisen in höchst fein zertheiltem Zustande, gewöhnlich auf mechanische Weise in diesen Zustand gebracht, noch in mehreren Pharmakopöen aufgeführt. Da es mitunter zum innerlichen Gebrauche verwendet wird, so muss man besonders Acht haben, dass dasselbe frei von Kupfer und anderen fremdartigen Metallen sei.

Man erkennt letztere leicht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, welche Kupfer, Blei u. s. w. ungelöst lässt. Das hierbei entweichende Wasserstoffgas ist auf Arsen zu prüfen (vergl. S. 219). Beim Behandeln der salpetersauren Lösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoff darf darin keine Fällung entstehen.

Man hat in neuerer Zeit das durch Wasserstoff aus dem Oxyd reducirte feinzertheilte Eisen anstatt der mechanisch bereiteten Limatura empfohlen. Um es luftbeständig zu machen, glüht man krystallinisches Eisenoxyd etwas stärker, während Wasserstoffgas darüber strömt. Es ist ein grauschwarzes Pulver ohne metallischen Glanz.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

a) Eisenoxydul = FeO,
b) Eisenoxyd = Fe_2O_3,
c) Eisenoxyduloxyd = Fe_3O_4 = FeO, Fe_2O_3,
d) Eisensäure = FeO_3.

a) Das Eisenoxydul, Ferrum oxydulatum, $FeO = \begin{array}{r} 77{,}78 \text{ Fe} \\ 22{,}22 \text{ O} \\ \hline 100{,}00, \end{array}$ §. 456.

ist im reinen Zustande kaum darstellbar, da es zu leicht durch Sauerstoffaufnahme sich höher oxydirt, oder andererseits mit reducirenden Stoffen bei höherer Temperatur zu Metall wird. Gemengt mit metallischem Eisen erhält man es durch Erhitzen von oxalsaurem Eisenoxydul in Glasröhren, durch welche man noch gleichzeitig einen Strom trockner Kohlensäure leiten kann, als ein an der Luft von selbst sich entzündendes Pulver. Auch das Eisenoxydulhydrat, FeO, HO, ist vermöge seiner Fähigkeit, rasch Sauerstoff aufzunehmen, nur sehr schwierig darstellbar. — Um es zu erhalten, löst man reines Eisen in einer Mischung aus Salzsäure und ausgekochtem destillirtem Wasser bei möglichstem Abschluss der Luft, setzt nach erfolgter Auflösung etwas wässrige

schweflige Säure oder unterschwefligsaures Natron und hierauf verdünnte gleichfalls vorher durch Kochen luftfrei gemachte Lösung von Kali- oder Natronhydrat hinzu, bis permanente Fällung eingetreten ist. — Weisser Niederschlag, der durch Sauerstoffaufnahme rehr rasch grünlich, dann dunkelgrün, endlich rothbraun wird und, so lange er sich noch nicht höher oxydirt hat, in Ammoniak-Salzen löslich ist, aber aus diesen Lösungen rasch durch Sauerstoffaufnahme sich abscheidet, wenn dieselben mit Luft in Berührung sind.

Eisenoxydul-Salze.

Unter den Eisenoxydul-Salzen sind die wichtigsten:

§. 457. 1. Das schwefelsaure Eisenoxydul, $FeO, SO_3 = \begin{array}{r} 47{,}37\ FeO \\ 52{,}63\ SO_3 \\ \hline 100{,}00, \end{array}$

Eisenvitriol, Ferrum oxydulatum sulfuricum, Vitriolum Martis.

Dieses, auch natürlich vorkommende, und dann meistens aus verwitterten Schwefelkiesen entstandene Salz wird durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure gebildet und durch Abdampfen der Lösung krystallisirt erhalten.

Es krystallisirt in blassgrünen, fast durchsichtigen Krystallen des klinorrhombischen Systems mit 7 Aequiv. Krystallwasser: $FeO, SO_3 + 7\,HO$. — Von diesen verliert es 6 Aequiv. sehr leicht, das siebente aber erst beim Erhitzen bis auf 300°. Dieses letzte kann durch schwefelsaure Salze der Alkalien ersetzt werden, wobei Doppelsalze entstehen, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul-Kali, $KO, SO_3 + FeO, SO_3 + 6\,HO$. — Es ist demnach das 7. Aequiv. Wasser sogenanntes Halhydrat Wasser (§. 112). Wenn das Salz bei einer Temperatur von + 80° krystallisirt, nimmt es nur 4 Aequiv. Wasser auf; ebenso, wenn ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist. In letzterem Falle erhält man auch noch ein Salz mit 2 Aequiv. HO und beim Verdampfen unter der Luftpumpe nach den Angaben von Marignac ein solches mit 5 HO. — Der gewöhnliche Eisenvitriol, mit 7 Aequiv. HO der Einwirkung der Luft ausgesetzt, geht theilweise in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd über und nimmt dabei auf der Oberfläche eine schmutzige Rostfarbe an. Noch mehr ist dieses mit der Auflösung desselben der Fall, die dabei eine ochrige Ausscheidung an den Wänden und dem Boden des Gefässes macht. Haltbarer wird der Eisenvitriol, wenn man eine concentrirte Auflösung desselben in Weingeist filtriren lässt, wobei sich ein blassgrünes, feinkörniges Salz, welches ebenfalls 7 Aequiv. HO enthält, abscheidet (Graham's Eisenvitriol). Dieser ist viel luftbeständiger. — Auch in seinen Doppelsalzen mit Kali, Natron, Ammoniak u. s. w. ist das Salz beständiger

Der Eisenvitriol ist bei + 10° in $1\frac{1}{2}$ Theilen Wassers löslich, bei 00° in $\frac{1}{3}$ Wasser. — In Weingeist ist er fast unlöslich. Beim Glühen ersetzt er sich in Eisenoxyd, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Der käufliche Eisenvitriol (Vitriolum Martis venale) wird häufig im Grossen als ebenproduct bei anderen Präparaten gewonnen, ist aber in der Regel ziemlich unein. Zu medicinischen Zwecken wird er meistens aus reinem Eisen und Schwefeläure dargestellt. Sämmtliche Pharmakopöen geben für seine Gewinnung die Verhältisse 1 bis $1\frac{1}{3}$ Eisen, 2 rohe Schwefelsäure und 8 Wasser an, so dass ein geringer heil des Eisens ungelöst bleibt. Die filtrirte Lösung wird dann noch mit wenig chwefelsäure versetzt zur Krystallisation gebracht, die Krystalle gut abgetrocknet und verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Er muss frei von Kupfer, von Eisenoxydsalz, o wie von anhängender freier Schwefelsäure sein. Bei einem Gehalte an Kupfer färbt ich die Auflösung desselben mit Schwefelwasserstoff schwarz; enthält er Eisenoxydalz, so gibt Schwefelwasserstoff einen weissen Niederschlag; freie Säure ertheilt demelben die Eigenschaft, das Lacmus-Papier intensiv zu röthen und aus kohlenaurem Kalk Kohlensäure auszutreiben.

Der käufliche Eisenvitriol findet vielfache Verwendung in der Färberei, ur Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure, zur Darstellung des Bernerblau, der Indigküpe u. s. w.

2. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, $FeO, SO_3 +$ §. 458.

$$NH_4O, SO_3 + 6\,aq = \begin{array}{r} 18{,}36\ FeO \\ 9{,}18\ AmO \\ 40{,}81\ SO_3 \\ 31{,}65\ HO \\ \hline 100{,}00 \end{array}$$

, besitzt die werthvollen Eigenschaften, weder zu verwittern, noch sich beim Aufbewahren höher zu oxyiren, und ist daher von Mohr zuerst als Mittel zur Feststellung des itres der Chamaeleon-Lösung (vergl. S. 369) angewendet worden.

Man erhält dieses Salz im krystallisirten Zustande, wenn man eine bgemessene Menge verdünnter Schwefelsäure zur Hälfte mit reinem mellischem Eisen erwärmt und so viel des letzteren anwendet, dass nicht lles gelöst wird. Die andere Hälfte der Schwefelsäure neutralisirt man enau mit kohlensaurem Ammoniak, setzt einige Tropfen verdünnte chwefelsäure hinzu und filtrirt nun die Lösung des Eisens in die des mmoniaks. Durch gelindes Verdampfen erhält man das Doppelsalz in lassgrünen Krystallen des monoklinoëdrischen Systems, welche man lufttrocken macht und aufbewahrt.

3. Kohlensaures Eisenoxydul, Ferrum carbon. oxydu- §. 459. atum,

$$FeO, CO_2 = \begin{array}{r} 62{,}07\ FeO \\ 37{,}93\ CO_2 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Es findet sich als Spatheisenstein und Sphaerosiderit natürlich, und st als doppelt kohlensaures Eisenoxydul der wirksame Bestandtheil der ogenannten Stahlquellen. Durch Verlust von Kohlensäure und Aufnahme

von Sauerstoff, namentlich bei dem Zutritt von Luft, geht es in unlösliches Eisenoxydhydrat über und bildet dadurch die rothen ochrigen Absätze mancher Quellen.

Dieselben Veränderungen erleidet auch das künstlich dargestellte Präparat, welches durch Zusammenbringen luftfreier, frisch gekochter Lösungen von reinem Eisenvitriol oder von Eisenchlorür mit einfach oder doppelt kohlensauren Alkalien in verschliessbaren Gefässen als anfänglich weisser, bei Luftzutritt aber schnell grün und endlich braun werdender Niederschlag erhalten wird. Um diese Oxydation möglichst zu verhüten, wird der Niederschlag, wie dieses auch die sächsische Pharmakopöe vorschreibt, in einem verschliessbaren Gefässe mit öfter erneuertem heissem Wasser ausgewaschen, letzteres durch Decantiren entfernt, und schliesslich der Niederschlag auf mit Weingeist benetztem Fliesspapier rasch getrocknet.

Noch besser wird derselbe conservirt, wenn man ihn nach dem Auswaschen, wie dieses die bairische und östreichische Pharmakopöe vorschreiben, mit weissem Zucker mengt und damit rasch eintrocknet (Ferrum carbon. saccharatum). In allen Fällen ist es jedoch ein Gemenge von mehr oder weniger kohlensaurem Eisenoxydul mit Eisenoxyduloxydhydrat und besitzt in Folge letzterer Beimischung eine grünlich-blaue bis bräunliche Farbe.

Das Ferrum oxydatum fuscum der östreichischen und Ferrum oxydulatum fuscum der preussischen Pharmakopöe, auch Crocus Martis aperitivus, Ferrum carbon., sind dasselbe Präparat ohne Zucker, während die bairische Pharmakopöe unter dem Namen Ferrum oxydatum fuscum und Crocus Martis aperit. ein kohlensäurefreies, durch Fällen von Eisenchlorid mit Ammoniak dargestelltes Eisenoxydhydrat versteht.

§. 460. 4. Phosphorsaures Eisenoxydul, $2\,FeO, HO, PO_5$, Ferrum phosphor. oxydulatum der Pharmakopöen, wird als weisser, an der Luft durch Oxydation blau werdender Niederschlag erhalten, wenn 3 Theile schwefelsaures Eisenoxydul mit 4—5 Theilen phosphorsaurem Natron gefällt werden. Scheint ein Bestandtheil mancher Amyloid-Körper zu sein. Aehnlich verhält sich

5. Arsensaures Eisenoxydul, $2\,FeO, HO, AsO_5$, ein weisser, in analoger Weise wie der vorige entstehender, an der Luft sich grün färbender Niederschlag. Ferrum arsenicicum der bairischen Pharmakopöe enthält diese Verbindung neben Oxyd-Salz.

§. 461. 6. Salpetersaures Eisenoxydul, FeO, NO_5, entsteht nebst salpetersaurem Ammoniak beim Auflösen von Eisen in ganz verdünnter Salpetersäure. Geht beim Eindampfen und Kochen leicht in salpetersaures Eisenoxyd über.

---

§. 462. b) Eisenoxyd, $Fe_2O_3 = \frac{70{,}00\ Fe}{30{,}00\ O} \over 100{,}00$, Ferrum oxydatum.

Es kommt im krystallisirten Zustande als Eisenglanz, amorph als

Rotheisenstein, vor. Künstlich wird es erhalten durch Glühen von Eisenoxydhydrat, oder von schwefelsaurem Eisenoxyd u. s. w., oder von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Salpeter oder Kochsalz. In letzterem Falle ist es krystallinisch.

Das durch Glühen des schwefelsauren Eisenoxyds oder Oxyduls erhaltene hat den Namen Colcothar oder Caput mortuum Vitrioli, und ist als Polirmittel und als Malerfarbe in Gebrauch.

Das Eisenoxyd ist ein rothes oder rothbraunes Pulver, nach dem Glühen sehr langsam in Säuren löslich.

Nur die sächsische Pharmakopöe enthält noch das Eisenoxyd und lässt es durch Glühen von 1 ℔ Eisenvitriol mit 1 Unze Kalisalpeter, Auslaugen und Trocknen bereiten, wobei es jedoch etwas basisch schwefelsaures Eisenoxyd behält. Früher war es unter dem Namen Crocus Martis adstringens, Ferrum oxydatum rubrum u. s. w. häufiger in Gebrauch.

Eisenoxydhydrat, Fe_2O_3, x HO, Ferrum oxydatum hydraticum. Das Eisenoxyd verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser. §. 463.

Der natürlich vorkommende Brauneisenstein besitzt die Zusammensetzung: 2 Fe_2O_3, 3 HO. Der Lepidokrokit ist dagegen Fe_2O_3, HO, und der Xanthosiderit Fe_2O_3, 2 HO.

Auch das künstlich dargestellte Eisenoxydhydrat, welches in der Regel durch Fällung von Eisenoxyd-Salzen, oder von Eisenchlorid mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien erhalten wird, besitzt je nach der Art der Darstellung verschiedene Mengen beider Stoffe.

Bei der Fällung heisser Eisenoxydsalz-Lösungen mit Alkalien ist der Niederschlag 2 Fe_2O_3, 3 HO; bei der Fällung kalter Lösungen dagegen Fe_2O_3, 2 HO (Lefort). Der Niederschlag kann auch, wenn kein Ueberschuss von Alkali angewendet wurde, basisches Salz, oder bei Ueberschuss des Fällungsmittels kleine Mengen von Alkali beigemengt enthalten, die durch Waschen kaum entfernbar sind. Das durch kohlensaure Alkalien gefällte Hydrat enthält nach Lefort 2—6 p.C. Kohlensäure.

Das Eisenoxydhydrat ist im trockenen Zustande ein braunes, in Säuren leicht lösliches Pulver, welches nach dem Trocknen einige Stunden lang in Wasser gekocht, unter Verlust von einem Theile seines Hydratwassers, roth wird (Fe_2O_3, HO). Dieselbe Veränderung scheint es auch bei längerem Stehen unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu erleiden, was in Bezug auf die Aufbewahrung desselben als Arzneimittel wichtig ist.

Nur die bairische Pharmakopöe enthält dieses Präparat noch als trockne Verbindung und lässt dasselbe unter dem Namen Ferrum oxydatum fuscum, Crocus Martis aperitivus durch Fällung von 6 Unzen flüssigem Eisenchlorid, gelöst in 6 Pfund Wasser, mit etwa 10 Unzen Liquor Ammon. caust., oder so

viel dieses letzteren, dass er etwas vorherrscht, bereiten, auswaschen, pressen und trocknen.

Die preussische, sächsische und östreichische Pharmakopöe geben ähnliche Vorschriften, lassen aber das Präparat nicht trocken, sondern unter Wasser (Ferrum hydricum in Aqua) aufbewahren, da es hauptsächlich nur als Antidot gegen Arsen-Vergiftungen angewendet wird. Seine Wirksamkeit besteht darin, mit arseniger Säure eine in den Magen- und Darmsäften ganz unlösliche Verbindung zu bilden. Da dieses Präparat durch längere Aufbewahrung unter Wasser einen Theil seiner Wirkung verliert, so schreibt die östreichische Pharmakopöe vor, dasselbe jedes halbe Jahr frisch zu bereiten. Uebrigens kann auch ein möglichst neutrales essigsaures Eisenoxyd zu demselben Zwecke dienen.

Eisenoxyd-Salze.

§. 464. Das Eisenoxyd ist nur eine schwache Salzbasis und seine Salze sind daher, wenn nicht ein Ueberschuss von Säure vorhanden ist, sehr geneigt, sich zu zersetzen und unlösliche basische Verbindungen zu bilden. Auch werden dieselben selbst bei Ueberschuss an Säure durch Einwirkung reducirender Stoffe, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, und durch manche Metalle, wie Eisen selbst, ferner durch Kupfer, Zink u. s. w., leicht desoxydirt und in Eisenoxydul-Salze verwandelt. Sie sind von gelber oder röthlich-brauner Farbe. Die neutralen Salze enthalten auf 1 Aequiv. Basis 3 Aequiv. Säure, wenn die Säure eine einbasische ist. Beim Erhitzen werden die löslichen neutralen Salze zersetzt. Sie röthen Lacmus.

Die bekanntesten derselben sind:

§. 465. 1. Das schwefelsaure Eisenoxyd, — im neutralen Zustande $Fe_2O_3, 3\,SO_3$. Es kommt mit 9 Aequiv. HO verbunden natürlich als Coquimbit in Chili vor, und kann künstlich erhalten werden, wenn Eisenoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die erhaltene braungelbe Lösung zur Trockne verdampft wird. Weisses Pulver in Wasser langsam mit bräunlicher Farbe löslich.

Mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak bildet es eine in Oktaedern krystallisirende Doppelverbindung, den sogenannten Eisenalaun $= Fe_2O_3, 3\,SO_3 + KaO, SO_3 + 24\,HO$.

Bei seiner Darstellung muss höhere Temperatur vermieden werden, indem sonst leicht Abscheidung basischen Salzes stattfindet.

Eisenoxyd und Schwefelsäure verbinden sich auch noch in anderen Verhältnissen, z. B. $Fe_2O_3, 2\,SO_3$ im oxydirten Eisenvitriol; $2\,Fe_2O_3, 3\,SO_3$ bildet mit schwefelsaurem Kali ebenfalls einen Alaun; $2\,Fe_2O_3, SO_3$ scheidet sich aus den Lösungen des Eisenvitriols bei Zutritt der Luft aus u. s. w.

§. 466. 2. Phosphorsaures Eisenoxyd kann ebenfalls in mehreren Verhältnissen beider Stoffe existiren, wie dieses bereits in §. 247 bei der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Eisenchlorid angedeutet wurde. Während z. B. beim Zusammenbringen von schwefel-

saurem Eisenoxyd mit überschüssigem phosphorsaurem Natron, oder beim Zusammenkommen von Eisenchlorid mit überschüssiger Phosphorsäure und essigsaurem Alkali, ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung Fe_2O_3, PO_5 erhalten wird, fällt bei Ueberschuss von Eisenoxydsalz und bei wenig Phosphorsäure ein gelblicher bis rother Niederschlag von der Zusammensetzung 4 Fe_2O_3, 3 PO_5, beim Erwärmen aber 15 Fe_2O_3, PO_5, d. h. ein sehr überbasisches Salz, nieder. Im letzteren Falle ist aber alle Phosphorsäure im Niederschlage enthalten.

Wird Fe_2O_3, PO_5 in Salzsäure gelöst, wieder mit Ammoniak gefällt und erhitzt, so verliert das Salz nach Wittstein's und Rammelsberg's Beobachtungen Phosphorsäure, indem ein Theil derselben an Ammoniak gebunden im Filtrate enthalten ist, während der Niederschlag 3 Fe_2O_3, 2 PO_5 bis 2 Fe_2O_3, PO_5 ist.

Das phosphorsaure Eisenoxyd Fe_2O_3, PO_5 ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, löst sich aber leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, und in geringer Menge auch in essigsaurem Eisenoxyd. Beim Schmelzen mit Alkalien geht alle Phosphorsäure an das Alkali.

Eine Auflösung des phosphorsauren Eisenoxyds in freier Phosphorsäure war früher unter dem Namen Liquor ferri phosph. Schobelti als Arzneimittel in Gebrauch. Jetzt wendet man theils das phosphorsaure Eisenoxydul (Phosphas ferrosus der östr. Pharm.), theils das phosphorsaure Eisenoxyd (Phosphas ferricus), bisweilen auch den Liquor Ferro-Natri pyrophosphorici, d. h. eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in pyrophosphorsaurem Natron, an.

3. Das arsensaure Eisenoxyd zeigt ein analoges Verhalten, §. 467. wie das phosphorsaure. — Fe_2O_3, $AsO_5 + aq$ fällt beim Vermischen von Arsensäure mit essigsaurem Eisenoxyd als weisser Niederschlag, während Fe_2O_3, 3 $AsO_5 + aq$ fällt, wenn Eisenchlorid mit gewöhnlichem arsensauren Natron zersetzt wird. Kocht man diese Niederschläge mit kaustischen Alkalien, so entsteht 16 Fe_2O_3, AsO_5 von braunrother Farbe. Die Verbindung 2 FeO_3, 3 AsO_5 ist in Ammoniak mit gelblicher Farbe löslich.

4. Salpetersaures Eisenoxyd, Fe_2O_3, 3 NO_5 + 18 HO, entsteht §. 468. beim Behandeln von Eisen oder Eisenoxydhydrat mit verdünnter Salpetersäure. Beim Abdampfen erhält man das Salz in gelben rectangulären Prismen. Es kann ebenfalls basische Salze bilden.

---

c) Eisenoxyduloxyd, $Fe_3O_4 = Fe_2O_3, FeO = \frac{72{,}42\ Fe}{27{,}58\ O}$, kommt §. 469.

$$\overline{100{,}00}$$

natürlich als Magneteisenstein in Oktaedern krystallisirt vor, und gibt beim Behandeln mit Säuren Salze des Oxyduls neben denen des Oxyds.

Künstlich entsteht diese Verbindung, wenn Eisen bei Abschluss der

Luft im glühenden Zustande mit Wasserdampf in Berührung gebracht wird. (Vergl. §. 156.)

Das Hydrat des Eisenoxyduloxyds bildet sich aus dem Eisenoxydulhydrat unter Einwirkung der Luft, oder wenn eine salzsaure Lösung des Magneteisensteins in Ammoniak oder Kalihydrat gegossen wird.

Unter dem Namen Hammerschlag kennt man eine beim Bearbeiten des glühenden Eisens und Ablöschen desselben in Wasser sich bildende Verbindung von der Zusammensetzung $Fe_8O_9 = Fe_2O_3$, 6 FeO

Der Aethiops martialis oder das Ferrum oxydulatum nigrum der älteren Pharmakopöen war ein mit Kohle und metallischem Eisen gemengtes Eisenoxyduloxyd, welches dadurch erhalten wurde, dass Eisenoxyd mit Olivenöl gemischt und geglüht wurde. — Jetzt besitzt man unter dieser Bezeichnung ein kohlefreies Eisenoxyduloxydhydrat von der Zusammensetzung Fe_2O_3, FeO, HO, dessen zweckmässigste Bereitung zuerst von Wöhler gezeigt wurde.

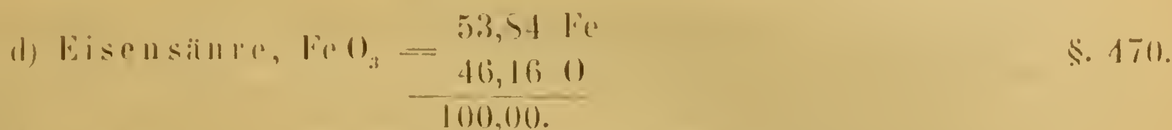
Nach der bairischen Pharmakopöe werden 4 Unzen Eisenoxydhydrat mit etwas Wasser zerrieben, hierauf mit 3 Pfund Wasser und 6 Unzen Eisenvitriol in einem geräumigen Kessel gekocht. In das kochende Gemenge werden 7 Unzen Natron carbon. crystallis. nach und nach unter Umrühren eingetragen, unter Ersatz des verdampfenden Wassers eine halbe Stunde lang gekocht, filtrirt, ausgewaschen und getrocknet. Es ist ein sammetschwarzes, in Salzsäure mit gelber Farbe vollkommen lösliches und in dieser Lösung die Reaction beider Oxyde zeigendes Pulver. (Enthält in der Regel etwas kohlensaures Salz.)

Mehr mit der Wöhler'schen Vorschrift stimmt die Bereitungsweise der österreichischen Pharmakopöe überein.

4 Unzen reiner Eisenvitriol werden in 4 Unzen Wasser und 6 Drachmen concentrirter Schwefelsäure gelöst. In die heisse Lösung wird so viel Salpetersäure getröpfelt, als nöthig ist, um mit Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag zu geben, d. h. bis alles Eisenoxydul zu Eisenoxyd geworden ist. Die Lösung wird nun mit der 10fachen Menge heissem Wasser verdünnt, mit einer Auflösung von 2 Unzen reinem Eisenvitriol in 8 Unzen Wasser und dann mit so viel kaustischem Ammoniak versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht.

Der ursprüngliche Aethiops mart. von Lemery wurde durch Oxydation gewaschener feuchter Eisenfeilspähne durch den Sauerstoff der Luft erhalten, wobei das gebildete schwarze Eisenoxyduloxyd durch Abschlämmen von dem metallischen Eisen getrennt wurde.

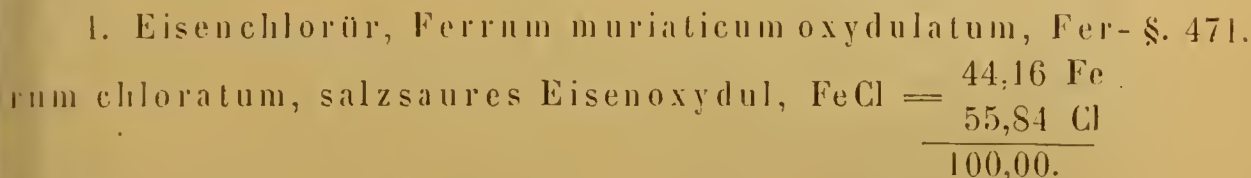
Das Eisenoxyduloxyd bildet auch einige Salze von constanter Zusammensetzung, so z. B. nach Berzelius ein schwefelsaures Eisenoxyduloxyd von der Formel $FeO, SO_3 + Fe_2O_3, 3SO_3$; ferner das blaue phosphorsaure Eisenoxyduloxyd, welches natürlich als Vivianit vorkommt, und künstlich sich bildet, wenn das oben bei den Salzen des Eisenoxyduls genannte phosphorsaure Salz im feuchten Zustande der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Dieses letztere besitzt eine ziemlich differente Zusammensetzung, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger neutral und der Niederschlag mehr oder weniger der Luft ausgesetzt war.



d) Eisensäure, FeO_3 = 53,84 Fe
46,16 O
100,00. §. 470.

Diese Verbindung bildet sich in geringer Menge beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Salpeter und Aetzkali, oder beim Behandeln von in Kalilauge zertheiltem Eisenoxydhydrat mit Chlorgas. Das entstehende eisensaure Kali löst sich in Wasser mit rother Farbe. Die Lösung zersetzt sich aber sehr leicht unter Abgabe von Sauerstoff, beim Erwärmen, beim Zusatz von Alkohol und anderen organischen Körpern u. s. w.

Verbindungen des Eisens mit den Salzbildern.



1. Eisenchlorür, Ferrum muriaticum oxydulatum, Ferrum chloratum, salzsaures Eisenoxydul, FeCl = 44,16 Fe
55,84 Cl
100,00. §. 471.

Man erhält diese Verbindung wasserfrei, wenn über mässig erhitztes Eisen trocknes salzsaures Gas geleitet, oder wenn fein zertheiltes Eisen mit Salmiak geglüht wird. — Weisse glänzende Blättchen, schmelzbar und sublimirbar, leicht in Wasser löslich, dabei 4 Aequiv. Wasser aufnehmend und in blassgrünen Krystallen des rhombischen Systems krystallisirend. Diese schmelzen in ihrem Krystallwasser und hinterlassen dann ein weisses Pulver.

Die wasserhaltige Verbindung wird gewöhnlich durch Auflösen von metallischem Eisen in mässig verdünnter Salzsäure, rasches Abdampfen der erhaltenen Lösung und Krystallisation bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt dargestellt.

Dieses Salz ist theils in festem, theils in gelöstem Zustande im Arzneischatz vorhanden, und heisst in letzterem Falle Liquor ferri chlorati, wenn es in Wasser, und Tinctura ferri chlorati, oder Tinctura ferri salita, Tinctura ferri mur. oxydulati, wenn es in Weingeist, und Spiritus ferri chlorati aethereus oder Liquor anodynus martiatus, wenn es in Weingeist und Aether gelöst ist.

Die pharmazeutische Darstellung desselben geschieht einfach nach den oben angedeuteten Principien, mit Beachtung des Umstandes, dass es an der Luft sich leicht höher oxydirt. Gewöhnlich werden 2 Unzen Eisendraht oder reine Eisenfeile in 8—10 Unzen Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht, in einem Kolben bei erhöhter Temperatur gelöst, rasch filtrirt, eingedampft, im Wasserbade getrocknet und das Pulver in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Der Liquor ferri chlorati der bairischen und preussischen Pharmakopöe soll ein spec. Gewicht von 1,250 bis 1,255 und einen Gehalt von 10,8 bis 11,0 p. C. Fe oder 25 p. C. FeCl besitzen. Zu seiner Darstellung werden 2 Unzen Eisen in 8 Unzen (bair. Pharm.) oder 10 Unzen (preuss. Pharm.) Salzsäure und 4 resp. 5 Unzen destillirtem Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat mit 8—10 Tropfen

reiner Salzsäure versetzt und in 2 Unzen-Gläschen gut verschlossen aufbewahrt. — Es ist eine klare blassgrüne Flüssigkeit.

§. 472. 2. Eisenchlorid, Ferrum muriat. oxydatum, Ferrum sesquichloratum, salzsaures Eisenoxyd, Fe_2Cl_3 = 34,52 Fe / 65,48 Cl / 100,00.

Wasserfreies Eisenchlorid wird in der Form glänzender, oft lebhaft irisirender Krystallblättchen oder Tafeln erhalten, wenn dünner Eisendraht, oder trocknes, durch Glühen von Eisen mit Salmiak dargestelltes Eisenchlorür in einem Strome trocknen Chlorgases erhitzt wird. Unter lebhaftem Dunkelrothglühen verbrennt im ersteren Falle das Eisen. Das gebildete Chlorid sublimirt in beiden Fällen in den erwähnten Krystallblättchen. Diese ziehen an der Luft schnell Feuchtigkeit an und wandeln sich in gelbes oder braunes Oxychlorid um, welches nur theilweise und unter Zersetzung in Wasser löslich ist.

Das wasserhaltige Eisenchlorid entsteht durch Auflösen von Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat in Salzsäure, oder von metallischem Eisen in Königswasser, oder durch Behandeln der Lösung des Eisenchlorürs mit Chlorgas oder mit Salpetersäure.

Man erhält in allen diesen Fällen eine, je nach der Concentration und dem Säuregehalt mehr oder weniger braunrothe bis gelbe Flüssigkeit, aus der sich, wenn sie sehr concentrirt ist, wasserhaltiges Eisenchlorid mit 12 Aequiv. HO in rothgelben sechsseitigen Tafeln, oder als faserige Krystallmasse absetzt. Beide sind zerfliesslich und die daraus entstehende Flüssigkeit von ölartiger Consistenz und 1,5 spec. Gewicht führte früher den Namen Oleum Martis oder Liquor stypticus Lofi.

Nach den Angaben der bairischen und preussischen Pharmakopöe wird zuerst durch Einwirkung von Salzsäure auf metallisches Eisen Eisenchlorür erzeugt, dieses mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt und mit Salpetersäure nach und nach in der Wärme so lange behandelt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Ferridcyankalium versetzt keinen Gehalt an Chlorür mehr erkennen lässt, d. h. sich nicht mehr blau färbt. Die Flüssigkeit wird hierauf im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und, entweder nach der preussischen Pharmakopöe der Krystallisation überlassen und darauf mit Wasser und so viel Salzsäure versetzt, dass das Ausgeschiedene sich beim Erwärmen wieder lösen kann, noch einmal abgedampft, so viel Wasser zugesetzt, bis das spec. Gewicht 1,53—1,54 ist, und filtrirt; oder nach der bairischen Pharmakopöe wird sie, ohne vorher noch einmal eingedampft zu werden, mit so viel destillirtem Wasser versetzt, dass sie filtrirt ein spec. Gewicht von 1,5 habe.

Gewöhnlich enthält die nach diesen Methoden dargestellte Flüssigkeit 15—16 p. C. Eisen oder 45 p. C. Eisenchlorid.

Nach der östreichischen Pharmakopöe wird das natürlich vorkommende reine Eisenoxyd (Blutstein, Lapis haemat.) in dem 4fachen Gewichte roher Salzsäure aufgelöst, im Wasserbad zur Krystallisation abgedampft, die an einem kühlen

Orte angeschossene Krystallmasse herausgenommen, abgetrocknet und gut aufbewahrt. Will man dann den Liquor ferri sesquichlor. daraus bereiten, so wird die Krystallmasse in dem gleichen Gewichte destillirten Wassers gelöst. Das so gewonnene Ferrum sesquichloratum solutum ist jedenfalls frei von Salpetersäure, was bei dem der preussischen und bairischen Pharmakopöe nicht immer der Fall ist.

Nach der sächsischen Pharmakopöe wird das künstlich bereitete reine Eisenoxyd (siehe oben S. 384) in seiner 4fachen Menge Salzsäure gelöst, filtrirt, die erhaltene Lösung im Wasserbade bis zu einem spec. Gewichte von 1,50 eingedampft und dann wohlverschlossen aufbewahrt.

Das Eisenchlorid bildet mit den Chlormetallen der Alkalien lösliche Doppelverbindungen von rother Farbe. Das Eisenchlorid-Chlornatrium schmilzt schon bei + 200° zu einer dünnflüssigen Masse. Diese Doppelverbindungen sind zum Theil in den Exhalationen der Vulkane enthalten.

Ein Gemenge der Chlorammonium-Doppelverbindung mit freiem Chlorammonium scheint in dem sogenannten Eisensalmiak, auch Ammoniacum hydrochloratum ferratum, Flores Salis ammoniaci martiales genannt, vorhanden zu sein. — Dieses Präparat wird nach der preussischen, bairischen und sächsischen Pharmakopöe erhalten durch Eindampfen von Salmiak, der in der doppelten Gewichtsmenge destillirten Wassers gelöst und mit 1/6 des Gewichtes des Salmiaks flüssigem Eisenchlorid versetzt wurde. — Nach der östreichischen Pharmakopöe werden 6 Unzen Salmiak mit 2½ Unzen krystallisirtem Eisenchlorid in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, im Wasserbade zur Trockne verdampft und zu Pulver zerrieben.

Der Eisensalmiak bildet trocken ein pomeranzengelbes, leicht feucht werdendes, in Wasser vollkommen lösliches Pulver, von salzig-eisenhaftem Geschmack und enthält nach den 3 ersteren Pharmakopöen bereitet etwa 2,4 bis 2,5 p. C. Eisen, nach der östreichischen Pharmakopöe aber fast fünfmal so viel.

Aus dem flüssigen Eisenchlorid wird nach der preussischen und aus dem krystallisirten Eisenchlorid nach der östreichischen Pharmakopöe der schon oben als eine Auflösung von Eisenchlorür in ätherhaltigem Weingeist genannte Spiritus ferri chlorati aethereus, auch Liquor anodynus martiatus, früher Tinctura nervina Bestuschefii, Liquor de Lamotte, Liquor anodynus mart. Klaprothii genannt, erhalten. Nach der ersteren Pharmakopöe werden 2 Drachmen flüssiges Eisenchlorid mit 4 Unzen Spirit. sulf. aether. in starken, gut verschlossenen Glasflaschen so lange dem Sonnenlichte ausgesetzt, bis die anfänglich braungelbe Flüssigkeit farblos geworden ist. Hierauf wird dieselbe an einem der Sonne nicht ausgesetzten Orte unter bisweiligem Oeffnen des Gefässes stehen gelassen, bis sie wieder eine gelbliche Farbe angenommen hat, und hierauf in mit Glasstöpseln wohl verstopften Gefässen aufbewahrt.

Bei diesem Verfahren wird unter Mitwirkung des Lichtes aus dem Eisenchlorid Chlor entbunden, welches an einen Theil Wasserstoff des Aethers tritt und damit Salzsäure und gechlorte Aether-Verbindungen bildet, während andererseits Eisenchlorür in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Nach der östreichischen Pharmakopöe wird 1 Unze krystallisirtes Eisenchlorid mit 1 Pfund Aetherweingeist gut geschüttelt, die Mischung einige Tage ruhig stehen gelassen, die klare Flüssigkeit vom Bodensatze abgegossen und wie oben behandelt.

§. 473. 3. Eisenjodür, FeJ = 18,08 Fe
81,92 J
100,00.

Mit Jod verbindet sich das Eisen auf trocknem Wege direct und unter starker Wärmeentwicklung zu dem in der Rothglühhitze schmelzenden und in höherer Temperatur flüchtigen Eisenjodür. Eine dem Eisenchlorid entsprechende Verbindung ist im isolirten Zustande aber bis jetzt noch nicht sicher erhalten worden. Dagegen vermag das in Wasser lösliche Eisenjodür, FeJ, noch Jod aufzulösen. (Siehe unten.)

Gewöhnlich stellt man zu medicinischen Zwecken ein wasserhaltiges Eisenjodür, Ferrum jodatum, oder Jodetum ferrosum, Jodeisen genannt, dar, indem 1 — 2 Drachmen reines Eisenpulver, oder nach der östreichischen Pharmakopöe Eisenfeile, mit 5 Drachmen bis 2 Unzen Wasser und ½ Unze Jod in gelinder Wärme digerirt werden, bis unter öfterem Umrühren der Flüssigkeit der Geruch nach Jod verschwunden und die anfänglich braune Farbe der Flüssigkeit in Blassgrün übergegangen ist. Wird die so erhaltene Lösung rasch filtrirt und bei Abschluss der Luft eingedampft, so können grüne wasserhaltige Krystalle von der Formel FeJ + 5aq daraus erhalten werden Da aber sowohl diese Krystalle, als auch die zur Trockne abgedampfte Eisenjodür-Masse durchaus nicht haltbar ist, und durch den Sauerstoff der Luft sehr bald unter Bildung von Eisenoxyd und freiem Jod zersetzt wird, so stellt man jetzt stets das Präparat als Eisenjodürsyrup, oder als milchzuckerhaltiges Jodeisen unter dem Namen Syrupus ferri jodati oder Ferrum jodatum saccharatum dar, indem für ersteres Präparat nach der östreichischen Pharmakopöe die aus 3 Drachmen Jod, 1 Drachme Eisen und 1 Unze destillirtem Wasser erhaltene Eisenjodür-Lösung in ein tarirtes Gefäss, welches 2 Unzen gepulverten weissen Zucker enthält, filtrirt, und das erhaltene Filtrat bis auf 30 Drachmen Gewicht mit Wasser versetzt wird, wobei 1 Drachme dieses Syrups 7 Gran Jodeisen enthält; oder indem man im letzteren Falle dem Filtrate aus 1 — 2 Drachmen Eisen, ½ Unze Jod und 1 – 2 Unzen Wasser sogleich 1½ Unzen Milchzucker beimischt, bei 40—50° C. eindampft und die zähe Masse durch Zusatz von einer weiteren Unze Milchzucker in Pulverform bringt. Das im letzteren Falle erhaltene gelblich-weisse Pulver wird in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Es löst sich in 7 Theilen Wasser und enthält in 6 Granen etwa 1 Gran Jod.

Die unter dem Namen Ferrum sesquijodatum liquidum oder Liquor ferri sesquijodati durch Digestion von obiger Eisenjodür-Lösung mit 2 weiteren Drachmen Jod und Zusatz von so viel destillirtem Wasser, dass das Ganze 10 Unzen betrage und 1,07 spec. Gewicht besitze, darzustellende Flüssigkeit der bairischen Pharmakopöe ist wahrscheinlich nur eine Auflösung von freiem Jod in Eisenjodürflüssigkeit, ähnlich wie bei Kali hydrojodicum jodatum. — Man kann wenigstens durch Kochen der Flüssigkeit das Jod austreiben, und zwar vollständig durch überschüssiges Eisenchlorid, worauf, wie S. 157 bereits angegeben ist, sich eine Methode der quantitativen Bestimmung des Jods gründet.

4. Eisenbromür, FeBr, ist von Magendie als Arzneimittel empfohlen worden und kann auf ähnliche Weise wie das Jodür erhalten werden.

Dass sämmtliche als Arzneimittel in Anwendung befindliche Eisenpräparate frei von fremden Bestandtheilen und namentlich von dem das

gewöhnliche Eisen häufig begleitenden Kupfer sein müssen, versteht sich von selbst. Sie dürfen daher in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff keine schwarzbraune Färbung annehmen oder gar eine solche Fällung geben.

Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

Obwohl bis jetzt 7 verschiedene Verbindungen des Eisens mit Schwefel angegeben wurden, so sind es doch hauptsächlich nur drei, deren Zusammensetzung und chemisches Verhalten Garantien für ihre Reinheit bieten. §. 474.

a) Einfach Schwefeleisen, $FeS = \frac{\begin{array}{r}63,63\ Fe\\ 36,37\ S\end{array}}{100,00}$, findet sich in der Natur in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, z. B. mit Schwefelnickel im Eisennickelkies ($NiS + 2\,FeS$), mit Schwefelantimon im Berthierit u. s. w.

Künstlich entsteht das einfach Schwefeleisen durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente. Eine weissglühende Eisenplatte kann z. B. mit einer Schwefelstange durchbohrt werden. Macht man Stabeisen glühend und hält eine Schwefelstange an dasselbe, so tropft das sich bildende, leicht schmelzbare Schwefeleisen herunter, und kann in kaltem Wasser aufgesammelt werden. Erhitzt man Eisendrehspähne oder Nägel in einem Schmelztiegel, und bringt, wenn dieselben lebhaft glühen, Schwefelstücke hinzu, so schmilzt die Masse und kann ausgegossen werden, oder auch durch ein im Boden des Tiegels angebrachtes Loch abfliessen. — Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur kann sich fein zertheiltes Eisen und Schwefel, namentlich unter Mitwirkung von Feuchtigkeit, zu einfach Schwefeleisen verbinden und dabei sehr viel Wärme erzeugen.

Das einfach Schwefeleisen stellt je nach der Art seiner Gewinnung entweder ein sammetschwarzes feines Pulver, oder eine spröde graulichgelbe krystallinische Masse dar. Es enthält meistens etwas Schwefel und auch Eisen im unverbundenen Zustande mechanisch beigemengt. Es löst sich unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff, dem aber im letzteren Falle auch etwas freier Wasserstoff beigemengt ist, schon in der Kälte in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure u. s. w. auf.

Ein wasserhaltiges, schwarzes einfach Schwefeleisen schlägt sich aus Eisenoxydul- und Oxyd-Salzen, so wie aus den entsprechenden Haloid-Salzen nieder, wenn denselben Schwefelammonium zugesetzt wird. Dieses oxydirt sich im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt ziemlich rasch.

b) Anderthalb Schwefeleisen, Fe_2S_3, soll sich natürlich als schwarze erdige Kruste am Vesuv vorfinden (v. Kobell). Es findet sich

ausserdem mit verschiedenen anderen Schwefelverbindungen, z. B. des Eisens, als Magnetkies ($5\,FeS, Fe_2S_3$), des Kupfers als Kupferkies (Cu_2S, Fe_2S_3), Buntkupfererz ($5\,Cu_2S, Fe_2S_3$) u. s. w., vereinigt.

Künstlich erhält man es, wenn über bis 100 erwärmtes Eisenoxyd, oder über Eisenoxydhydrat Schwefelwasserstoff geleitet wird. Es verliert beim Glühen Schwefel, und wird dabei zu einer dem Magnetkies ähnlichen Doppelverbindung.

Wasserhaltig wird diese Verbindung erhalten, wenn die Auflösung eines Eisenoxyd-Salzes in Schwefelkalium-Lösung gegossen wird.


c) Zweifach Schwefeleisen, FeS_2 = 46,66 Fe
53,34 S
100,00.

Diese Verbindung kommt ziemlich verbreitet in der Natur vor und ist in der Mineralogie unter den Namen Schwefelkies, Pyrit oder Graueisenkies, Speerkies, Marcasit bekannt. Ersterer krystallisirt tesseral, der Graueisenkies aber rhombisch. Es besteht mithin Dimorphismus. Dieser gibt sich auch in der verschiedenen Dichtigkeit beider Körper kund, indem der Schwefelkies 4,9 bis 5,1, der Graueisenkies aber 4,7 bis 4,9 spec. Gewicht besitzt.

Beim Erhitzen geht das zweifach Schwefeleisen unter Abgabe von freiem Schwefel (vergl. S. 205) in ein Gemenge von einfach und anderthalb Schwefeleisen über, dessen Aequivalentverhältnisse die Formel Fe_4S_5 ausdrückt.

Künstlich entsteht das zweifach Schwefeleisen, wenn 2 Theile einfach Schwefeleisen mit 1 Theil Schwefel gelinde geglüht werden; oder wenn schwefelsaures Eisenoxydul mit mehrfach Schwefelkalium bei 165° in geschlossenen Glasröhren erhitzt wird.

Das zweifach Schwefeleisen entwickelt, zum Unterschied von einfach und anderthalbfach Schwefeleisen und deren Gemengen, mit verdünnten Säuren kein Schwefelwasserstoffgas.

Im befeuchteten Zustande der Einwirkung der Luft ausgesetzt, gehen alle 3 Schwefel-Verbindungen des Eisens unter allmähliger oder rascher Oxydation, und im letzteren Falle namentlich das FeS unter sehr starker Erhitzung, in schwefelsaures Eisenoxydul und später in schwefelsaures Eisenoxyd über. Neben diesem bildet sich bei zweifach Schwefeleisen auch häufig freie Schwefelsäure. Namentlich der rhombische Graueisenkies ist zu dieser Zersetzung geneigt, während der tesserale Schwefelkies ihr mehr widersteht.

Ausser den eben abgehandelten Verbindungen hat man noch ein Halbschwefeleisen, Fe_2S, ein der Eisensäure entsprechendes dreifach Schwefeleisen, FeS_3, und ein Achtelschwefeleisen, Fe_8S, angenommen.

Verbindungen des Eisens mit Phosphor, Arsen, Silicium, Bor und Stickstoff.

Beim Glühen von feinzertheiltem Eisen in Phosphordampf verbinden sich beide Elemente unter Feuererscheinung zu Phosphoreisen, Fe_2P, welches grau, nicht magnetisch, in Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich ist, beim Erhitzen einen Theil seines Phosphors verliert, dabei schmilzt und einen dunkeleisengrauen, sehr spröden Regulus von 6,28 spec. Gewicht liefert, welcher in seiner Zusammensetzung der Formel Fe_6P entspricht. Auch durch Glühen von Eisenfeile mit gebrannten Knochen, Kohle und Sand, ferner durch Glühen von phosphorsaurem Eisenoxydul mit Kohle in bedeckten Tiegeln sollen sich Verbindungen aus Eisen und Phosphor bilden. Dass sich dem im Grossen dargestellten Eisen mitunter Phosphoreisen beimische und dasselbe kaltbrüchig mache, wurde schon oben S. 376 erwähnt. Das Phosphoreisen ist in Säuren schwer löslich. §. 475.

Eine Verbindung des Arsens mit Eisen kommt als Glanzarsenikkies, $FeAs_2$, in silberweissen Krystallen des rhombischen Systems in der Natur vor. Ausserdem auch noch die Verbindung $FeAs_2 + FeS_2$ im sogenannten Arsenopyrit oder Mispickel.

Mit Silicium kann sich Eisen ebenfalls verbinden, und fast alles Gusseisen, der Stahl und selbst Stabeisen enthalten geringe Mengen dieses Elementes. Deville und Caron haben auch in der neuesten Zeit Legirungen aus beiden dargestellt. — Das Gleiche gilt auch für Bor, welches mit Eisen eine sehr harte silberähnliche Legirung bildet. — Von den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Eisen war schon oben bei Gusseisen, Stahl und Stabeisen die Rede.

Guter englischer Stahl enthält nach den Analysen von Gay-Lussac:

Eisen . . .	99,32,
Kohlenstoff	0,62,
Silicium . .	0,03,
Phosphor .	0,03,
	100,00.

Analytische Erkennung und Bestimmung des Eisens und seiner Verbindungen.

1. Metallisches Eisen im zusammenhängenden Zustande, so wie als gröberes Pulver, oder als Feilspähne, ist an seinem physikalischen Aussehen, an Farbe und Glanz in der Regel so leicht zu erkennen, dass eine chemische Prüfung unnöthig ist. Sollte es als Limatura ferri alcoholis. gegeben sein, so wird es theils an der Farbe und dem Glanz unter der Loupe, theils an seiner Schwere, an der Löslichkeit in Salzsäure unter Wasserstoff-Entwicklung, und an den Reactionen des dabei entstehenden Eisenchlorürs zu erkennen sein. Aus Gemengen lässt es §. 476.

sich oft mittelst eines Magnets ausziehen und dann näher prüfen. An feuchter Luft rostet das Eisen.

2. Auch das Eisenoxyd (Colcothar), Eisenoxyduloxyd, Eisenoxydhydrat und Schwefeleisen u. s. w. sind an ihren physikalischen Eigenschaften, sowohl als Mineralien, als auch in der Form chemischer Präparate meist leicht erkennbar; ausserdem aber auch durch die Umwandlung in Salze und die Reactionen dieser letzteren. Geglühtes Eisenoxyd löst sich nur langsam und schwierig in Säuren.

§. 477. 3. Eisenoxydul-Salze sind im wasserhaltigen Zustande meist blass-blaugrün, im wasserfreien Zustande weiss. Sie oxydiren sich an der Luft, sowohl in Lösung, als trocken sehr bald höher und werden dadurch gelb oder braun, im ersteren Falle unter Trüb- und Lehmigwerden der Flüssigkeit in Folge der Bildung basischer Eisenoxyduloxyd-Salze. Beim Glühen werden sie meistens unter Verlust der Säure zersetzt und höher oxydirt. Das Gleiche erfolgt durch Chlor, Jod, Salpetersäure, und letztere färbt dabei durch Bildung von Stickstoffoxydgas (vergl. §. 310) die Flüssigkeit vorübergehend braun.

a) Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren und neutralen Auflösungen der Eisenoxydul-Salze keine Veränderung. Nur neutrales essigsaures Eisenoxydul wird theilweise in schwarzes Schwefeleisen umgewandelt.

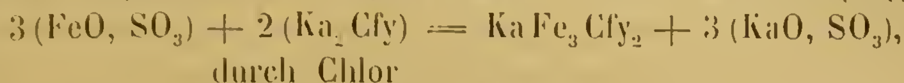
b) Schwefelammonium fällt, in hinreichender Menge zugesetzt, sowohl aus neutralen, als auch aus sauren Lösungen alles Eisen als schwarzes wasserhaltiges einfach Schwefeleisen. Enthält die Lösung überschüssige Säure, so wird zugleich weisser Schwefel aus dem sich zersetzenden Schwefelammonium abgeschieden. Sind die Lösungen sehr verdünnt, so färbt sich die neutrale, oder mit Ammoniak alkalisch gemachte Flüssigkeit nur grün und scheidet erst bei längerem Stehen das Eisen in schwarzen Flocken ab. — Das schwarze Schwefeleisen oxydirt sich in Berührung mit Luft sehr schnell zu braunem basischem Eisenoxyd-Salz; mit schwefelammoniumhaltigem Wasser lässt es sich aber ohne Zersetzung auswaschen. In kalter verdünnter Salzsäure löst es sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung.

c) Kaustische Alkalien bewirken in oxydfreien Eisenoxydulsalz-Lösungen einen schmutzig-weissen, schnell aber grün und braun werdenden Niederschlag, der anfänglich Eisenoxydulhydrat ist, sich aber sehr schnell in Eisenoxyduloxydhydrat umwandelt. Ammoniak-Salze, in grösserer Menge zugesetzt, können die Entstehung der Fällung durch Ammoniak verhüten. Beim Stehen an der Luft scheidet sich aber bald durch höhere Oxydation das Eisen grossentheils als Oxydhydrat ab. Weinsäure verhütet die Fällungen durch kaustische Alkalien, dagegen nicht die durch Schwefelammonium.

d) Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Eisen-

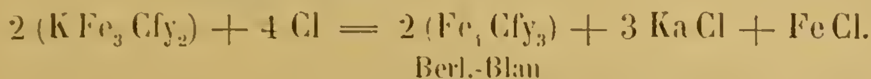
oxydul, welches sich an der Luft durch Oxydation bläulich grün färbt; es ist in Mineralsäuren leicht löslich, in Ammoniak unlöslich.

e) Ferrocyankalium ($Ka_2 Cfy$) bewirkt einen bläulich-weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür ($Ka Fe_3$, Cfy_2), welcher sich durch Oxydation schnell blau färbt. Dieselbe Farbenveränderung erleidet er durch Chlor oder Salpetersäure. Er geht dabei in Berliner-Blau ($Fe_4 Cfy_3$) über.



$$3 (FeO, SO_3) + 2 (Ka_2 Cfy) = Ka Fe_3 Cfy_2 + 3 (KaO, SO_3),$$

durch Chlor



$$2 (K Fe_3 Cfy_2) + 4 Cl = \underset{\text{Berl.-Blau}}{2 (Fe_4 Cfy_3)} + 3 Ka Cl + Fe Cl.$$

f) Ferridcyankalium ($Ka_3 Cfdy$) gibt sogleich einen dunkelblauen Niederschlag, oder bei sehr starker Verdünnung eine dunkelblaugrüne Färbung von Eisenferridcyanür.



$$Ka_3 Cfdy + 3 FeO, SO_3 = Fe_3 Cfdy + 3 KaO, SO_3.$$

In Salzsäure ist sowohl dieser, als der vorige Niederschlag, und ebenso das Berliner-Blau unlöslich. Alkalien zersetzen diese Niederschläge unter Ausscheidung von Eisenoxydul- oder Oxyduloxydhydrat. In alkalischen Flüssigkeiten treten daher diese Reactionen nicht ein.

g) Kohlensaurer Baryt, Gallustinctur, Schwefelcyankalium, metallisches Zink und schweflige Säure verändern reine Eisenoxydulsalz-Lösungen nicht.

h) Uebermangansäure und ebenso Chromsäure wandeln saure Lösungen der Eisenoxydul-Salze in Oxyd-Salze um. Desgleichen Goldchlorid und salpetersaures Silberoxyd. Letztere beide werden dadurch zu Metall reducirt, während Uebermangansäure zu Manganoxydulsalz und Chromsäure zu Chromoxyd-Salz wird. — Auf diese Oxydationen stützen sich einige Methoden der Titriranalyse für Eisen.

4. Eisenoxyd-Salze sind im wasserfreien neutralen Zustande §. 478. weiss, im wasserhaltigen gelb oder braunroth, und zwar um so dunkler, je weniger die Säure vorwaltet. Verdünnte neutrale Lösungen zersetzen sich beim Kochen und scheiden, wenn die Säure eine leicht flüchtige ist, sämmtliches Eisen als Oxydhydrat ab.

a) Metallisches Zink, Eisen, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff reduciren die Eisenoxyd-Salze zu Oxydul-Salzen, und machen sie in Folge dessen farblos. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff scheidet sich Schwefel im fein zertheilten Zustande aus und macht die Flüssigkeit milchig.



$$Fe_2 O_3, 3 SO_3 + HS = 2 (FeO, SO_3) + SO_3, HO + S.$$

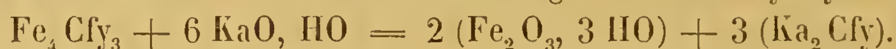
b) Schwefelammonium fällt aus nicht zu sauren Eisenoxydsalzlösungen schwarzes einfach Schwefeleisen unter gleichzeitiger oder vorausgehender Abscheidung von Schwefel.

c) Kaustische und kohlensaure Alkalien fällen braunes, volu-

minöses, alkalihaltiges Eisenoxydhydrat. — Diese Fällung wird verhütet durch die Anwesenheit mancher organischer Stoffe, z. B. Eiweiss, Weinsäure u. s. w.

d) Phosphorsaure und arsensaure Alkalien fällen die Eisenoxyd-Salze, namentlich bei Anwesenheit essigsaurer Alkalien, vollständig. Das niederfallende weissgelbe phosphorsaure oder arsensaure Eisenoxyd ist leicht löslich in Salzsäure, ziemlich löslich in essigsaurem Eisenoxyd und in Ammoniak bei überschüssigem phosphorsaurem Natron, dagegen fast unlöslich in freier Essigsäure. Beim Digeriren mit Schwefelammonium entsteht Schwefeleisen, während die Phosphorsäure an Ammoniak gebunden, und die Arsensäure als Schwefelarsen in die Auflösung übergehen. Salzsäure fällt daher in letzterem Falle aus dem Filtrate Schwefelarsen und freien Schwefel.

e) Ferrocyankalium bewirkt in Eisenoxydsalz-Lösungen sogleich einen dunkelblauen Niederschlag, oder doch wenigstens eine Färbung der Flüssigkeit, durch Bildung von Berliner-Blau ($Fe_4 Cfy_3$). Dasselbe ist in ätzenden Alkalien unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat löslich.



$$Fe_4 Cfy_3 + 6 \, KaO, HO = 2 \, (Fe_2 O_3, 3 \, HO) + 3 \, (Ka_2 Cfy).$$

f) Ferridcyankalium bewirkt keine Fällung, sondern nur eine grünlich-braune Färbung der Flüssigkeit.

g) Schwefelcyankalium (Rhodankalium: $KaCyS_2$) bewirkt je nach der Concentration eine mehr minder blutrothe Färbung der Flüssigkeit, die durch Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff und durch essigsaures Natron, aber auch durch überschüssiges Rhodankalium, verschwindet.

h) Unterschwefligsaures Natron bewirkt in nicht zu sauren, kalten Lösungen der Eisenoxydsalze, wenn es vorsichtig tropfenweise zugesetzt wird, eine, je nach der Concentration der Lösungen, mehr oder minder deutliche violette Färbung. Dieselbe verschwindet jedoch nach kurzer Zeit wieder. Setzt man aber das Reagens im Ueberschusse hinzu, so tritt eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel ein. Alles Eisenoxyd oder Eisenchlorid der Lösung wird in diesem Falle zu Eisenoxydul oder Eisenchlorür.



$$Fe_2 Cl_3 + 2 \, (Na O, S_2 O_2) = 2 \, Fe Cl + Na Cl + Na O, S_4 O_5).$$

i) Bernsteinsaures oder benzoesaures Ammoniak fällen aus neutralen Lösungen alles Eisenoxyd, während gleichzeitig anwesendes Manganoxydul aufgelöst bleibt. (Trennungsmittel beider.)

k) Kohlensaurer Baryt bewirkt schon in der Kälte oder beim gelinden Digeriren eine totale Fällung des Eisenoxyds als basisches Oxydhydrat. (Trennung von Eisenoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Manganoxydul u. s. w.)

l) Gallustinctur gibt in neutralen Lösungen eine intensive schwarzblaue Fällung oder Färbung.

m) Aus Jodkalium wird durch Eisenoxyd-Salze bei Anwesenheit freier Säure Jod ausgeschieden, welches durch Stärkekleister sehr empfindlich nachgewiesen werden kann.

5. Eisensaure Salze sind nur in Auflösung bekannt, geben mit Barytsalzen rothe Niederschläge, zersetzen sich sehr leicht, namentlich beim Erwärmen, oder auf Zusatz von Säuren, Ammoniak oder von organischen Stoffen, z. B. Weingeist, unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat. Sie kommen bei den gewöhnlichen Untersuchungen in der Regel nicht vor. §. 479.

Sämmtliche Eisenverbindungen ertheilen der Borax- oder Phosphorsalzperle vor dem Löthrohr in der inneren Flamme eine schwach bouteillengrüne, in der äusseren Flamme eine gelbrothe Farbe.

6. Eisenoxyduloxyd. Um die beiden Oxyde neben einander in Verbindungen zu erkennen, muss schon beim Auflösen derselben die nöthige Sorgfalt angewendet werden, um die so leicht eintretende höhere Oxydation des Oxyduls zu vermeiden. Man muss daher Kolben mit möglichst langem Halse zur Auflösung verwenden, die atmosphärische Luft durch Kohlensäure, oder ein anderes Sauerstoff nicht abgebendes Gas austreiben, und die Flüssigkeit in fortwährendem Kochen erhalten. Zur qualitativen Nachweisung beider Oxyde dienen dann insbesondere: das Ferro- und Ferridcyankalium, welche beide dunkelblaue Fällungen geben, Kali- oder Natronlauge, welche braunschwarzes Oxyduloxydhydrat fällen, kohlensaurer Baryt, welcher das Oxyd fällt, während das Oxydul gelöst bleibt u. s. w.

Die quantitative Bestimmung des Eisens auf gewichtsanalytischem Wege geschieht meistens in der Form von Eisenoxyd, nachdem man es entweder als Oxydhydrat, durch Ammoniak, oder als bernstein- oder benzoesaures Eisenoxyd durch die Ammoniaksalze dieser organischen Säuren, oder auch als Schwefeleisen rein abgeschieden hat. In den beiden ersteren Fällen glüht man den Niederschlag; im letzteren Falle löst man das gefällte Schwefeleisen in Salzsäure unter allmähligem Zusatz von Salpetersäure, verwandelt in Eisenchlorid, fällt mit Ammoniak, filtrirt und glüht. §. 480.

Indirect lässt sich das Eisen auch noch nach folgenden Methoden gewichtsanalytisch bestimmen:

a) Die das Eisen in dem Zustande des Oxyduls enthaltende Lösung wird mit einer Auflösung von reinem Natriumgoldchlorid im Ueberschuss versetzt, das in dem verschlossenen Gefässe nach einiger Zeit ausgeschiedene reducirte metallische Gold gesammelt, geglüht und gewogen. (H. Rose.)

Im Falle Oxydul und Oxyd neben einander in der Lösung sich befinden, gibt das ausgeschiedene Gold natürlich nur die äquivalente Menge des Oxyduls an.

Diese Methode dient namentlich da, wo die Menge des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd bestimmt werden soll.

b) In einer, das Eisen als Oxyd oder Chlorid enthaltenden, von Metallen, die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbar sind, so wie von anderen, den Schwefelwasserstoff zersetzenden Stoffen freien Flüssigkeit, kann nach Rose die Menge des Eisenoxyds oder des ihm entsprechenden Eisenchlorids u. s. w. bestimmt werden aus der Quantität von Schwefel, welche aus klarem frischem Schwefelwasserstoffwasser in der Kälte dadurch abgeschieden wird. (Vergl. oben §. 478. a.)

c) Man bringt nach Fuchs die, das Eisenoxyd-Salz enthaltende Lösung nebst etwas Kochsalz in ein gut verschliessbares Kölbchen, setzt einen Streifen gewogenes, blankes, eisenfreies Kupferblech hinzu, verschliesst gut, lässt mehrere Tage bei einer Temperatur von 25—30° C. und zwar so lange stehen, bis die Lösung farblos geworden ist, und wiegt dann den mit destillirtem Wasser abgespülten Kupferstreifen wieder. Sein Gewichtsverlust ist der vorhanden gewesenen Eisenchlorid-Menge proportional nach der Formel: $Fe_2Cl_3 + 2\,Cu = 2\,FeCl + Cu_2Cl$. — Der Kochsalzzusatz begünstigt die Lösung des Kupferchlorürs. Das dieser Methode zu Grunde liegende Princip besteht darin, dass Salzsäure selbst beim Kochen unter Abschluss der Luft kein Kupfer auflöst; dass aber bei Anwesenheit von Eisenchlorid sich Kupfer unter Bildung von Kupferchlorür löst, und zwar so viel, als durch dasjenige Chlor, welches das Eisenchlorid mehr enthält als das Eisenchlorür, in die Verbindung des Kupferchlorürs übergeführt werden kann. — Die halbe Aequivalent-Zahl des Eisenoxyds = 40 multiplicirt mit dem Gewicht des aufgelösten Kupfers, dividirt durch die Aequiv.-Zahl des Kupfers = 31,7 ergibt bei der Berechnung die Menge des vorhandenen Eisenoxyds.

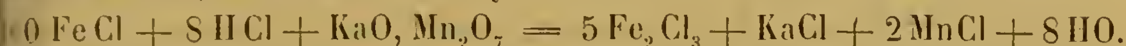
Diese Methode ist auch anwendbar, wenn in der Lösung Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure u. s. w. anwesend sind; nur Arsensäure, Titansäure, Molybdänsäure u. s. w. machen dieselbe ungenau. Durch Erwärmen kann, bei möglichster Abhaltung des Luftzutrittes, z. B. mittelst einer aufgesetzten, den Luftzutritt beschränkenden Glasröhre, die Zersetzung beschleunigt werden. Man erkennt die zur Vollendung gelangte Zersetzung theils an der Farblosigkeit der Lösung, theils durch Anwendung von Schwefelcyankalium.

Es ist klar, dass diese sowohl, als die vorige Methode auch zur Bestimmung der Menge des Eisenoxyds dienen kann, wenn neben demselben Oxydul sich befindet, indem ja nur durch Eisenoxyd oder Chlorid in diesen Fällen Schwefel gefällt oder Kupfer gelöst wird. Wird daher bei Eisenoxyduloxyd enthaltenden Substanzen die Auflösung mit der oben angegebenen Vorsicht bewerkstelligt, so ergeben die Methoden b) oder c) nur die Mengen von Eisenoxyd. Wird dann andererseits durch künst-

liche Oxydation mittelst Salpetersäure oder Chlor auch das ursprünglich vorhanden gewesene Oxydul in Oxyd oder Chlorid übergeführt und, nach Entfernung des überschüssigen Chlors oder der überschüssigen Salpetersäure durch Abdampfen, die Schwefelwasserstoff- oder Kupferprobe noch einmal vorgenommen, so gibt die Differenz der im ersten und im zweiten Falle erhaltenen Eisenquantitäten die Menge des vorhanden gewesenen Eisenoxyduls an.

Die maassanalytische Bestimmung des Eisens geschieht haupt- §. 481. sächlich nach folgenden drei Principien:

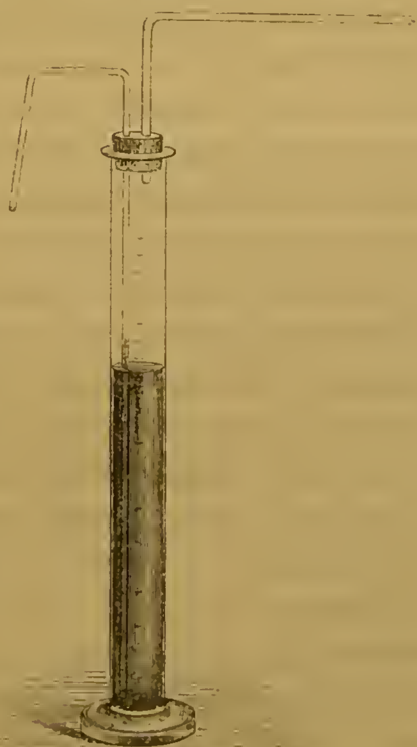
1. Methode von Marguerite. Eine, freie Säure enthaltende Auflösung von Eisenoxydul-Salz oder von Eisenchlorür wird durch übermangansaures Kali in Eisenoxyd-Salz oder Eisenchlorid verwandelt, während sich gleichzeitig Manganoxydul bildet und in der Säure gelöst bleibt. Da nun übermangansaures Kali intensiv violettroth, Manganoxydul-Salz aber fast farblos ist, so wird die Lösung des ersteren so lange entfärbt werden, als noch Eisenoxydul oder Eisenchlorür anwesend ist.



$$10\,FeCl + 8\,HCl + KaO, Mn_2O_7 = 5\,Fe_2Cl_3 + KaCl + 2\,MnCl + 8\,HO.$$

Hinsichtlich der Anwendung des übermangansauren Kali's (Chamaeleon-Lösung) zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens gilt das auf S. 367 f. bereits Gesagte. Soll daher eine Bestimmung des Eisengehaltes überhaupt stattfinden, so wird man die das Eisen enthaltende Lösung entweder durch Anwendung von Zink, oder von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure zuerst auf Eisenoxydul oder Eisenchlorür reduciren und hierauf den Ueberschuss des Reductionsmittels entfernen. Dabei ist die Anwendung von Zink am zweckmässigsten, weil ein Ueberschuss desselben z. B. durch Filtration am leichtesten entfernbar ist. Ist dieses geschehen, so lässt man aus der Chamaeleon-Bürette (Fig. 70) allmählig unter Umrühren so viel dieser Flüssigkeit in die saure Eisenlösung einfliessen, bis eine bleibende Röthung in derselben sich einstellt. Die Anzahl der verbrauchten Cub.-Cent. gibt dann, bei bekanntem Titre der Chamaeleon-Lösung (S. 368), durch einfache Rechnung den Gehalt an Eisenoxydul, Eisenoxyd oder metallischem Eisen.

Fig. 70.



Chamaeleon-Bürette.

2. Methode von Penny. Das Princip dieser Methode liegt in der Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd durch Chromsäure, welche dadurch zu Chromoxyd reducirt wird. Die Probe der vollendeten Oxydation wird durch Ferridcyankalium-Lösung gemacht, welche in einzelnen Tropfen auf einem weissen Porzellanteller vertheilt ist, und mit welcher man kleine Tröpfchen der Eisenlösung in Berührung bringt. Sobald keine blaue Färbung mehr entsteht, ist alles Eisenoxydul in Oxyd verwandelt und man hört mit dem Zusatz von Chromsäure-Lösung auf.



$$6\,FeCl + 2\,CrO_3 + 3\,HCl = 3\,Fe_2Cl_3 + Cr_2O_3 + 3\,HO.$$

Die Chromsäure wird in der Form von doppelt chromsaurem Kali angewendet, welches man vorher schmilzt, abwiegt und zu $^1/_{10}$ Aequiv. = 14,759 Grmm.*) in 1 Liter Wasser löst. 100 C.-C. solcher Lösung zeigen 2,40 Grmm. Eisenoxyd oder 1,68 Grmm. Eisen an.

Eine solche Lösung hält sich in verschlossenen Gläsern ohne Veränderung.

Die beiden angeführten Methoden können natürlicherweise ebensowohl zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd dienen, als auch, nach vorausgegangener Reduction des Eisenoxyds mittelst Zink, zur Bestimmung von Eisenoxyd, oder zur Bestimmung des Gesammteisengehaltes einer Lösung.

3. Methode des Verfassers. Das Princip dieser Methode liegt in der oben S. 394 beschriebenen Zersetzung eines Eisenoxydsalzes oder des Eisenchlorids durch unterschwefligsaures Natron. Ein Aequivalent Eisenchlorid zersetzt sich dabei mit 2 Aequivalenten unterschwefligsaurem Natron in Eisenchlorür, Chlornatrium und tetrathionsaures Natron. 248 Gewichtstheile verbrauchten unterschwefligsauren Natrons entsprechen 80 Gewichtstheilen Eisenoxyd. Bei der Ausführung selbst bringt man die möglichst neutrale Eisenlösung in einen Kolben und lässt aus der Titrirröhre Tropfen für Tropfen der Lösung des Salzes zufliessen. Die Lösung selbst enthält in 1 Liter destillirten Wassers 12,4 Grmm. lufttrocknes krystallisirtes unterschwefligsaures Natron gelöst, und jeder Cub.-Centim. derselben entspricht mithin 0,0124 Grmm. Salz oder 0,0040 Eisenoxyd. Jeder Tropfen der Salzlösung ruft in der Lösung des Eisenoxydsalzes eine violette, bald wieder verschwindende Färbung hervor. Die ursprünglich gelbe Farbe der Eisenlösung wird allmählig farblos, und sobald ein herausgenommenes Tröpfchen der Eisenlösung mit einem Tröpfchen verdünnter Schwefelcyankalium-Lösung nur noch eine schwach rothe Färbung hervorbringt, hält man mit dem Zusatze der Salzlösung ein, wartet $^1/_4$ Stunde und prüft noch einmal mit Schwefelcyankalium, nachdem man vorher den Kolben gelinde erwärmt hat. Lässt sich jetzt

*) Nach der älteren Aequiv.-Zahl des Chroms 14.867 Grmm.

keine rothe Färbung mehr mit Schwefelcyankalium-Lösung erkennen, so ist die Zersetzung vollendet. Es ist klar, dass auch diese Methode zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd dienen kann, wenn zwei vergleichende Proben vorgenommen werden, in deren einer vorher alles Oxydul in Oxyd umgewandelt wurde, während im anderen Falle die Auflösung der beiden Oxyde mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln erfolgte.

Die Trennung des Eisens I. von den Alkalien und alkalischen Erden kann in der Regel dadurch geschehen, dass ersteres, wenn es vollständig als Oxyd vorhanden ist, durch Ammoniak, bei Anwesenheit einer gewissen Menge von Ammoniak-Salz, als Eisenoxydhydrat, oder durch Schwefelammonium als Schwefeleisen gefällt und abfiltrirt wird. Man muss in beiden Fällen so rasch als möglich filtriren, den Luftzutritt möglichst abhalten und bei der Fällung des Eisens als Schwefeleisen den Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auswaschen. §. 482.

Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag kann geringe Mengen von Kalk und Magnesia enthalten, und muss daher in der Regel noch einmal in Salzsäure gelöst und auf's Neue mit Ammoniak präcipitirt werden.

Ferner kann das Eisen von den Alkalien und alkalischen Erden auch durch kohlensauren Baryt, oder durch Kochen der nahezu neutralisirten Flüssigkeit unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron getrennt werden.

Nach Deville soll man sämmtliche Basen in salpetersaure Salze verwandeln, eindampfen und glühen. Durch Behandlung des Glührückstandes mit Wasser und salpetersaurem Ammoniak lösen sich die Alkalien und alkalischen Erden auf, während Eisenoxyd ungelöst bleibt.

Diese Trennungsmethoden erleiden wesentliche Modificationen, wenn neben dem Eisen und den alkalischen Erden auch Phosphorsäure vorhanden ist. Dieses ist der Fall bei der Untersuchung sehr vieler thierischen und vegetabilischen Aschen.

Ist, bei gleichzeitiger Anwesenheit alkalischer Erden, die Menge der Phosphorsäure gegenüber dem Eisenoxyd in diesen Fällen grösser, als dem Aequivalent-Verhältnisse beider nach der Formel Fe_2O_3, PO_5 entspricht, so wird bei der Fällung mit Ammoniak neben dem phosphorsauren Eisenoxyd stets auch ein Antheil phosphorsaurer Erden im Niederschlage enthalten sein. Ist dagegen die Eisenmenge grösser, so kann, im Falle die Lösung neutral ist oder nur Essigsäure als freie Säure enthält und gekocht wird, basisch phosphorsaures Eisenoxyd, gemengt mit Eisenoxydhydrat, niederfallen, während die alkalischen Erden als essigsaure Salze oder Chlormetalle vollständig in Lösung bleiben. — Auf diesem Verhalten beruht sowohl eine Methode der Trennung der Phos-

phorsäure von Kalk und Magnesia, als auch jene quantitative Bestimmung der Phosphorsäure, die bereits auf S. 203—205 beschrieben wurde. — Im Falle die Menge der Phosphorsäure grösser ist, als der vorhandenen Menge des Eisenoxyds entspricht, wird man den nach Ausfällung des phosphorsauren Eisenoxyds aus essigsaurer Lösung noch vorhandenen, mit Kalk und Magnesia in Lösung bleibenden Antheil derselben durch Zusatz von essigsaurem Eisenoxyd, oder von Eisenchlorid bei Anwesenheit von essigsaurem Natron, oder essigsaurem Ammoniak, auszufällen und quantitativ zu bestimmen im Stande sein. Wird in diesem Falle die Flüssigkeit eine Zeit lang gekocht, so schlägt sich mit der Phosphorsäure alles Eisenoxyd nieder, und Kalk und Magnesia können dann auf die gewöhnliche Weise getrennt und bestimmt werden.

Die Bestimmung der mit dem Eisenoxyd niedergefallenen Phosphorsäure geschieht hierauf nach den S. 204 und 205 angegebenen Methoden. Nach Fresenius*) kann die Trennung der Phosphorsäure vom Eisen auch dadurch bewerkstelligt werden, dass man das Eisenoxydsalz durch Kochen mit schwefligsaurem Natron in Eisenoxydulsalz verwandelt, und dieses mit einem Ueberschuss von kaustischem Alkali so lange kocht, bis sich der Niederschlag schwarz und körnig abgeschieden hat, hierauf filtrirt und mit kochendem Wasser auswäscht. Alles Eisen bleibt frei von Phosphorsäure als Eisenoxyduloxyd auf dem Filter, während die Phosphorsäure im Filtrat ist und darin wie gewöhnlich bestimmt werden kann. Diese Methode möchte jedoch nur bei Abwesenheit von Kalk und Magnesia zu empfehlen sein.

2. Zur Trennung des Eisens, gleichgültig ob es als Oxydul oder als Oxyd in einer Lösung ist, von Thonerde, mit welcher das Eisen sehr häufig zusammen vorkommt, können nachstehende Methoden angewendet werden:

a) Man versetzt die, beide Stoffe enthaltende Auflösung mit so viel reiner Weinsteinsäure, dass durch Alkalien keine Fällung entsteht (vergl. S. 357 und 393), und hierauf mit Schwefelammonium. Es fällt dadurch nur das Eisen als Schwefeleisen (und im Falle Mangan, Zink, Nickel und Kobalt vorhanden sind, auch diese als Schwefelmetalle), während die Thonerde in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gut ausgewaschen und dann wie gewöhnlich (§. 480) behandelt. Das die Thonerde enthaltende Filtrat wird unter Zusatz von reinem Salpeter abgedampft, geglüht und in dem Rückstande die Thonerde durch Auflösen mit Salzsäure und Fällung mit Ammoniak (§. 433) bestimmt.

b) Man reducirt das Eisenoxyd-Salz zu Eisenoxydul-Salz durch Zusatz

*) Fresenius, quant. Analyse. 4. Aufl. S. 299.

von schwefligsaurem Natron (S. 393), oder von unterschwefligsaurem Natron (S. 394), in saurer Lösung. Nach vollendeter Reduction, welche man an der Farblosigkeit der Lösung, und bei Anwendung von unterschwefligsaurem Natron an der beginnenden Ausscheidung von Schwefel erkennt, setzt man entweder kohlensaures Natron und hierauf überschüssiges Aetznatron zu und kocht, wobei das Eisen als Eisenoxydul-oxydhydrat unlöslich wird, die Thonerde aber gelöst bleibt; oder man kann, nach nahezu erfolgter Neutralisation mit kohlensaurem Natron, durch überschüssig zugesetztes unterschwefligsaures Natron, oder auch durch essigsaures Natron und Kochen die Thonerde (nebst etwas Schwefel) fällen, abfiltriren und aus dem Filtrat das Eisen nach vorgenommener Wiederoxydation als Eisenoxydhydrat niederschlagen. Bei letzterem Verfahren muss aber die Flüssigkeit so stark verdünnt sein, dass sie nur etwa 0,100 Al_2O_3 auf 50 C.-C. Flüssigkeit enthält. Die Thonerde scheidet sich hierbei sehr compact und rasch ab, ist leicht filtrirbar und leicht auszuwaschen, und wird durch Glühen von dem mit niedergefallenen Schwefel leicht befreit.

Diese letztere Methode kann, wie leicht ersichtlich, mit der oben angeführten Titrirbestimmung des Eisens durch unterschwefligsaures Natron verbunden werden, indem man zuerst das Eisenoxyd bestimmt, hierauf die Flüssigkeit fast neutralisirt, und die Thonerde durch längeres Kochen mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron (so lange SO_2 entweicht) ausfällt.

c) Die Trennung von Eisenoxyd und Thonerde kann auch durch Kochen mit überschüssigem kaustischem Kali ohne vorausgegangene Desoxydation des Eisens bewirkt werden.

In allen diesen Fällen muss natürlich ein kieselsäure- und thonerdefreies Alkali angewendet und das Kochen am besten in Platin- oder Silberschalen vorgenommen werden. Zweckmässig ist es, Thonerde und Eisen durch Fällung mit Ammoniak zuvor von den alkalischen Erden zu trennen und dann erst beide für sich zu trennen.

d) Die Bestimmung der Quantitäten von Eisenoxyd und Thonerde kann ferner dadurch geschehen, dass beide zusammen als Oxydhydrate gefällt, geglüht und als Oxyde gewogen werden, worauf das Eisen nach erfolgter Wiederauflösung maassanalytisch bestimmt und die Thonerde aus der Differenz berechnet wird.

e) Endlich hat man zur Bestimmung des neben Thonerde vorhandenen Eisenoxyds, und selbst zur Trennung beider, auch den trocknen Zersetzungsweg eingeschlagen. Rivot z. B. glüht das gewogene Gemenge beider in reinem trocknem Wasserstoff und berechnet aus dem Gewichtsverlust, der natürlich dem Sauerstoff des Eisenoxyds entspricht, die Menge des Eisens. Deville trennt nach der so erfolgten

Reduction das Eisen von der Thonerde durch Glühen in einem Strome trocknen salzsauren Gases, welches alles Eisen als Chlorür verflüchtigt.

3. Die Trennung des Eisens vom Mangan beruht auf der Fähigkeit des letzteren, durch Kochen seiner salzsauren Lösungen vollständig zu Chlorür zu werden, auch wenn die Lösung freies Chlor entwickelte. Eisen bleibt in diesen Fällen vollkommen Chlorid. Man trennt nun beide a) mittelst kohlensauren Baryts, welcher bei Abschluss der Luft nur Eisenoxydhydrat niederschlägt. Das in Lösung bleibende Manganchlorür kann durch Schwefelammonium gefällt und, wie §. 451 angegeben wurde, bestimmt werden; oder b) indem man der Lösung beider Salmiak, dann so viel Ammoniak zusetzt, dass eine kleine Quantität Eisen als Oxydhydrat gefällt wird, und den Rest mit benzoesaurem oder bernsteinsaurem Ammoniak niederschlägt; oder c) man kocht die durch kohlensaures Ammoniak neutral gemachte Lösung einige Zeit, wobei sich alles Eisen als Oxydhydrat abscheidet; oder d) man setzt der nicht zu sauren Flüssigkeit essigsaures Natron im Ueberschuss zu und kocht, wobei ebenfalls das Eisen sich vollständig ausscheidet; oder e) man verdampft nach Deville die salpetersaure Lösung beider zur Trockne, glüht und zieht alsdann den Glührückstand mit Salpetersäure aus, wobei sich das Eisen und etwaige Thonerde lösen, das entstandene Manganhyperoxyd aber ungelöst zurückbleibt. Doch löst sich im letzteren Falle meistens auch etwas Mangan mit auf.

4. Die Trennung und quantitative Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd kann sowohl durch die schon oben beschriebenen, die Quantitäten des Oxyds oder Oxyduls angebenden Methoden mittelst Natriumgoldchlorid (S. 395, a), mittelst Schwefelwasserstoff (S. 396, b), mittelst Kupfer (S. 396, c), mittelst der Titrirmethoden (S. 397, 1., 2. u. 3.), als auch noch durch kohlensauren Baryt erfolgen, welcher nur das Eisenoxyd als Oxydhydrat, dagegen kein Oxydul fällt. Sie kann ferner, wenn beide Oxyde im unlöslichen Zustande gegeben sind, durch Glühen in reinem Wasserstoff und Bestimmung der dem Sauerstoffgehalte beider entsprechenden Gewichtsabnahme geschehen; oder endlich nach Bunsen dadurch, dass man das aus einer gewogenen Menge von saurem chromsaurem Kali bei Anwesenheit von Eisenoxydul in der Lösung sich weniger entwickelnde (weil Eisenoxydul oxydirende) Chlor durch Auffangen in Jodkalium-Lösung (vergl. S. 143) quantitativ bestimmt, und für jedes, weniger als dem angewendeten chromsauren Kali entspricht, erhaltene Aequivalent Jod, 2 Aequiv. Eisenoxydul berechnet.

In allen Fällen, wo Eisenoxydul neben Eisenoxyd zu bestimmen ist, muss, wie schon oben S. 377 angedeutet wurde, die Auflösung zur Verhütung einer höheren Oxydation des vorhandenen Eisenoxyduls in einer

sauerstofffreien Atmosphäre vorgenommen und die nöthige Sorgfalt angewendet werden, dass nicht während des Bestimmungsverfahrens selbst eine Oxydation stattfinde. Dass bei den in Säuren unlöslichen, also durch Schmelzen mit Alkalien aufzuschliessenden Stoffen eine Bestimmung der relativen oder absoluten Mengen beider Oxyde unmöglich ist, liegt auf der Hand.

Uran, U = 59,4.

Das Uran reiht sich in vielfacher Beziehung den beiden in dieser §. 483.
Gruppe abgehandelten Metallen, namentlich aber dem Eisen, an. Andererseits aber gleicht es auch dem Kobalt und verbindet sich als Oxyd so leicht mit Alkalien, dass es von denselben nur schwer befreit werden kann.

Das Uran findet sich in der Natur nicht sehr verbreitet. Als Mineralien, in denen es enthalten ist, sind aufzuführen: das Uranpecherz (UO, U_2O_3), Uranocher (U_2O_3), Chalkolith (CuO, $2U_2O_3$, $PO_5 + 8aq$), Uranit (CaO, $2U_2O_3$, $PO_5 + 8aq$). Johannit und Liebigit sind schwefelsaures und kohlensaures Uranoxyd, gemischt mit anderen schwefelsauren und kohlensauren Salzen.

Das Uran wurde zuerst 1789 von Klaproth als eigenthümlicher §. 484.
Stoff erkannt und 1856 von Peligot als Metallregulus erhalten, indem er Natrium in einem Porzellantiegel mit trocknem Chlorkalium überdeckte, darüber mit Chlorkalium gemengtes Uranchlorür brachte, den Porzellantiegel in einem mit Kohlenpulver angefüllten Thontiegel einsetzte, verschlossen erhitzte und schliesslich $^1/_4$ Stunde lang im Gebläseofen im Hellrothglühen erhielt.

Das so dargestellte, in Kügelchen geschmolzene Uran war etwas hämmerbar, nicht so hart als Stahl. Es glich in der Farbe dem Eisen oder Nickel, besass ein spec. Gewicht von 18,4, lief an der Luft bald gelblich an, überzog sich beim Erhitzen unter lebhaftem Erglühen mit schwarzem Oxyd. Einer weniger heftigen Hitze bei der Reduction ausgesetzt, ist es ein schwarzes Pulver. In verdünnten Säuren ist es unter Wasserstoffentwicklung löslich.

Verbindungen des Urans mit Sauerstoff und Säuren.

a) Uranoxydul, $UO = \frac{88,13\ U}{11,87\ O}$, $\overline{100,00}$ entsteht durch Glühen des §. 485.
oxalsauren Uranoxyduls, oder des Uranoxyduloxyds in Wasserstoffgas,

oder der Chloruran-Verbindungen mit Salmiak u. s. w. Schwarzbraunes krystallinisches Pulver, welches nur in Salpetersäure unter Uebergang in Uranoxyd, in concentrirter heisser Schwefelsäure aber als Oxydul löslich ist. Es wurde früher für metallisches Uran gehalten.

Uranoxydulhydrat fällt aus den Oxydul-Salzen oder dem Chlorür auf Zusatz von Alkalien mit röthlich brauner Farbe nieder und wird durch Kochen mit Wasser schwarz.

Salze des Uranoxyduls.

§. 486. Die Uranoxydul-Salze sind grün gefärbt und werden leicht höher oxydirt.

1. Schwefelsaures Uranoxydul entsteht durch Auflösen von Uranoxydul in concentrirter heisser Schwefelsäure, oder von Uranoxydulhydrat in verdünnter Schwefelsäure. Die grüne Lösung gibt beim Verdunsten prismatische Krystalle.

2. Kohlensaures Uranoxydul ist ein graugrüner, in Ammoniak-Salzen unlöslicher Niederschlag. —

---

§. 487. b) Uranoxyd, $U_2O_3 = \frac{\begin{array}{r}83,20\ U\\16,80\ O\end{array}}{100,00}$, entsteht beim schwachen Glühen (bis 300°) des Uranoxydhydrats. Rothes Pulver, welches gegen starke Säuren sich als Basis, gegen starke Basen als Säure verhält, also amphoter ist. Wegen dieses Doppelcharakters gelingt es nicht, durch Fällen der Uranoxyd-Salze mit Alkalihydraten das reine

Uranoxydhydrat zu erhalten, indem dabei stets Verbindungen des Oxyds mit Kali, Natron, Ammoniak u. s. w. niederfallen. Eine dieser Verbindungen, das gelbe Uranoxydnatron, wird im Grossen dargestellt, indem es als eine der besten Farben für Schwarz in der Porzellanmalerei in Gebrauch ist, und zur Herstellung gelben Glases dient. Man erhält das reine Uranoxydhydrat dadurch, dass man salpetersaures Uranoxyd so lange erwärmt, bis es in basisches Salz verwandelt ist, und dieses dann mit kochendem Wasser behandelt. Dabei scheidet sich das Oxydhydrat als gelbes Pulver ab.

Salze des Uranoxyds.

§. 488. Die Uranoxyd-Salze sind gelb, in's Grünliche spielend, meistens von sehr schöner Farbe. Sie röthen Lacmus.

1. Schwefelsaures Uranoxyd existirt in 3 verschiedenen Verhältnissen: U_2O_3, SO_3, ferner U_2O_3, $2\ SO_3$ und U_2O_3, $3\ SO_3$. Letzteres ist das neutrale Salz.

2. Drittel-salpetersaures Uranoxyd, $U_2O_3, NO_5 + 6$ aq, ist §. 489.
das Salz, welches gewöhnlich zuerst aus der Pechblende dargestellt und zur Gewinnung der übrigen Verbindungen verwendet wird. Zu diesem Behufe wird gepulverte Pechblende mit verdünnter Salpetersäure behandelt, durch die erhaltene Lösung zur Fällung von Blei, Kupfer und Arsen Schwefelwasserstoff geleitet, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, wobei Eisenoxyd, Kobalt- und Manganoxyd ungelöst bleiben. Aus der erhaltenen Lösung krystallisirt nach dem Concentriren salpetersaures Uranoxyd, welches man durch Umkrystallisiren rein erhält. — Rhombische Krystalle von grüngelber Farbe.

Zur Umwandlung des salpetersauren Salzes in essigsaures Uranoxyd, welches zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure dient (vergl. S. 205), wird das salpetersaure Salz so lange erhitzt, bis ein kleiner Theil desselben reducirt ist. Darauf wird der Rückstand mit Essigsäure erwärmt, filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

3. Phosphorsaures Uranoxyd kann als $U_2O_3, PO_5 + 5\,HO$ §. 490.
erhalten werden, wenn Uranoxyd mit Phosphorsäure gekocht und dann über Schwefelsäure verdunstet wird. Schon bei gelinder Wärme entweicht ein Theil des Wassers, das letzte Atom aber erst bei der Rothglühhitze. Durch Wasser wird es in ein basischeres Salz zerlegt.

Wird zu essigsaurem Uranoxyd freie Phosphorsäure oder phosphorsaures Natron ($2\,NaO, HO, PO_5$) gesetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der lufttrocken $2\,U_2O_3, PO_5 + 9\,HO$, und nach dem Glühen $= 2\,U_2O_3, PO_5 = \begin{array}{r} 80{,}01\ U_2O_3 \\ 19{,}99\ PO_5 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$ ist. Enthält die Flüssigkeit ein Ammoniak-Salz, so ist der Niederschlag ammoniakhaltig. Er ist dann weissgelb, etwas in's Grünliche spielend, und ziemlich schleimig. Setzt man aber einige Tropfen Chloroform hinzu, so scheidet er sich leichter aus und ist besser zu filtriren. In freier Essigsäure ist er unlöslich, ebenso, namentlich beim Kochen, in essigsaurem Ammoniak. Auch dieser Niederschlag wird beim Glühen zu $2\,U_2O_3, PO_5$. Sollte er durch die Kohle des Papiers, oder sonst ein Reductionsmittel grünlich geworden sein, so muss man ihn, mit etwas Salpetersäure befeuchtet, noch einmal glühen, bis er rein gelb ist.

In ähnlicher Weise verhält sich auch das arsensaure Uranoxyd.

Da diejenigen Uranoxyd-Salze, welche Basis und Säure im Verhältniss von 1 : 1 enthalten, die constantesten und bestkrystallisirenden, die mit 3 Atomen Säure aber viel schwieriger zu erhalten sind und mehr den Charakter saurer Salze darbieten, so hat Peligot die jedenfalls nicht

gehörig begründete Hypothese aufgestellt, dass U_2O_2 ein Radical, von ihm Uranyl genannt, bilde, welches mit 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Säure neutrale Salze bilde.

Das Uranoxyd bildet auch gern Doppelsalze, in denen ebenfalls die Säure zum Uranoxyd im Verhältniss 1 : 1 steht, z. B. schwefelsaures Uranoxydkali: $KaO, SO_3 + U_2O_3, SO_3 + 2\,HO$, kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak, die meistens sehr regelmässig und leicht krystallisiren.

§. 491. c) Uranoxyduloxyd, $U_3O_4 = UO, U_2O_3 = \frac{\begin{array}{r}84{,}78\ U\\ 15{,}22\ O\end{array}}{100{,}00}$. Dieses bildet sich beim stärkeren Glühen des Oxyduls, des kohlensauren Uranoxyd-Ammoniaks, des salpetersauren Uranoxyds u. s. w. beim Zutritt der Luft. Es ist olivengrün und löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Oxydul- und Oxyd-Salz auf. Aus dieser Lösung schlägt Weingeist das Oxydul-Salz nieder, während das Oxyd-Salz gelöst bleibt.

Nach Peligot bildet sich bei zu starkem Glühen ein Oxyduloxyd von der Formel $2\,UO, U_2O_3$, welches schwarz ist.

Verbindungen des Urans mit Salzbildern und Schwefel.

§. 492. Uranchlorür, $UCl = \frac{\begin{array}{r}62{,}66\ U\\ 37{,}34\ Cl\end{array}}{100{,}00}$, entsteht, wenn Uranoxydul mit Kohle gemengt in einem Chlorgasstrom erhitzt wird. Schwarzgrüne, oktaedrische, zerfliessliche Krystalle, die sich, in Wasser gelöst, beim Kochen unter Abscheidung von braunem Oxydul zersetzen.

Wird dagegen das Uranoxydul ohne Zusatz von Kohle in Chlorgas erhitzt, so entsteht gelbes krystallinisches zerfliessliches Uranoxychlorid, U_2O_2Cl.

Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Auflösen von Uranoxyd in Salzsäure. Setzt man derselben noch Kali oder Chlorkalium zu, so erhält man ein in gelben rhombischen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz, welches jedoch beim Umkrystallisiren bei Mangel an freier Salzsäure sich zersetzt.

Eine, namentlich zu analytischen Zwecken dienende Auflösung von Uranchlorür, erhält man nach Knop und Arendt dadurch, dass man kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak in viel Salzsäure löst und die mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzte Lösung mit Kupferdrehspähnen 1/4 Stunde lang im Sieden erhält. Man verdünnt die grüne Lösung, filtrirt das ausgeschiedene Kupferchlorür nach dem völligen Erkalten ab, fällt den Rest des Kupfers mit Schwefelwasserstoff, und dampft zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs ein.

§. 493. Schwefeluran, US, kann nur durch unmittelbare Vereinigung

der Elemente erhalten werden. Beim Fällen von Uran-Salzen mit Schwefelammonium fällt ein Ammoniak enthaltendes Schwefeluran nieder.

Analytische Nachweisung und Bestimmung des Urans.

Das Uran kommt bei Untersuchungen nur selten vor, und da die Uranoxydul-Salze sich sowohl durch Berührung mit Luft, als auch durch Salpetersäure leicht in Uranoxyd-Salze umwandeln, so hat man es meistens mit diesen letzteren zu thun. §. 494.

a) Fixe Alkalien und Ammoniak geben in deren Lösungen gelbe, in Ammoniak-Salzen und im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge.

b) Kohlensaures Ammoniak gibt dagegen einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag, der sowohl durch Kochen, als auch durch Zusatz von fixem Alkali wieder gefällt wird.

c) Schwefelammonium fällt braunschwarzes, ammoniakhaltiges Schwefeluran, welches sich sehr langsam absetzt und in allen Säuren, selbst Essigsäure, löslich ist.

d) Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren und neutralen Lösungen keine Fällung. Dagegen kann durch Schwefelwasserstoffwasser in schwach sauren, mit essigsaurem Natron versetzten Lösungen bei gelindem Erwärmen alles Uran als chokoladefarbiges Schwefelmetall gefällt werden.

e) Kohlensaurer Baryt schlägt das Uranoxyd schon in der Kälte vollständig nieder. — Ebenso fällt dasselbe, jedoch nicht so vollständig, nieder, wenn eine nicht zu saure Lösung eines Uranoxyd-Salzes im verdünnten Zustande mit überschüssigem essigsaurem Natron einige Zeit gekocht wird.

f) Ferrocyankalium gibt selbst in stark verdünnten Lösungen noch eine sehr charakteristische rothbraune Fällung, die heller von Farbe als die durch dasselbe Reagens bei Kupfer entstehende Fällung ist.

g) Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Uran-Verbindungen gelb und in der Reductionsflamme grünlich gefärbt.

Die quantitative Bestimmung des Urans geschieht meistens in der Form des Uranoxyduloxyds, zu welchem Behufe es vorher durch Ammoniak gefällt werden kann. Da jedoch, im Falle fixe Alkalien oder Erden in der Flüssigkeit vorhanden sind, der Ammoniak-Niederschlag stets etwas von diesen mit enthält, so muss der Niederschlag nach dem Trocknen in einem Wasserstoffgasstrome geglüht, dann mit Wasser extrahirt und hierauf noch einmal an der Luft geglüht werden. §. 495.

Von Magnesia, Manganoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxydul, Kobaltoxydul kann man das Uranoxyd durch kohlensauren Baryt trennen. Vom Baryt, der dasselbe als kohlensauren Uranoxyd-Baryt niederschlägt, trennt man es mit Schwefelsäure.

Vom Eisenoxyd und von der Thonerde lässt sich dasselbe trennen durch Behandlung des mit Ammoniak erhaltenen Niederschlags mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak. Letzteres muss jedoch frei von doppelt kohlensaurem Ammoniak sein.

Kobalt, Co = 29,5.

§. 496. Die Anwendung der Kobalterze zum Blaufärben des Glases und zur Bereitung der Smalte ist schon sehr lange bekannt. Brand stellte 1733 zuerst das Metall dar.

Das Kobalt findet sich nicht sehr verbreitet. Die hauptsächlichsten Fundorte sind: Sachsen, Böhmen, Schweden, Norwegen und Hessen. Allein wo es vorkommt, ist es verhältnissmässig ziemlich massenhaft. So liefert z. B. Sachsen über 8000 Centner, Böhmen 4000 u. s. w. Das meiste findet sich als Speisskobalt ($CoAs_2$), als Erdkobalt (CoO, $2 MnO_2 + 4 HO$), als Glanzkobalt ($CoAs_2 + CoS_2$); seltner als Linnéit (CoS, Co_2S_3), Kobaltvitriol und Kobaltblüthe ($3 CoO$, $AsO_5 + 8 HO$).

Nach Mazade und Henry sollen Kobalt und Nickel im Mineralwasser von Neyrac (Dep. d'Ardèche) enthalten sein.

Die Darstellung des Metalls geschieht durch Glühen des Kobaltoxyds mit Kohle oder im Wasserstoffgasstrome, oder durch Glühen des oxalsauren Kobaltoxyduls. In allen Fällen ist es nöthig, dasselbe einer heftigen Glühhitze auszusetzen, indem es sonst sehr pyrophorisch ist. — Bei sehr hohen Temperaturen kann es aus dem oxalsauren Salze durch Schmelzen im Kalktiegel als Regulus erhalten werden (Deville).

Im zusammenhängenden geschmolzenen Zustande ist es nach Deville sehr ductil und fast noch einmal so zäh als Eisen. Es ist äusserst strengflüssig, röthlichgrau, von starkem Metallglanz, sehr hart und von 8,5 spec. Gewicht. Schwefelsäure und Salzsäure lösen es schwer, Salpetersäure aber rasch auf.

Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

Kobaltoxydul, CoO,
Kobaltoxyd, Co_2O_3,
Kobaltoxydoxyd, Co_3O_4,
Kobaltsäure (?), Co_3O_5.

§. 497. a) Kobaltoxydul, $CoO = \frac{78{,}67\ Co \quad 21{,}33\ O}{100{,}00}$, früher Kobaltoxyd ge-

nannt, bildet sich beim Auflösen des Metalls oder seiner Verbindungen in Säuren, indem es gleich dem Eisenoxydul die hauptsächlichste Salzbasis ist. Aus diesen Lösungen fällen, wenn sie frei von Arsen u. s. w. sind, Alkalien beim Kochen alkalihaltiges Kobaltoxydulhydrat von rosenrother Farbe, während in der Kälte durch dieselben blaue, an der Luft durch Sauerstoffaufnahme grün werdende basische Oxydul-Salze gefällt werden. — Durch Glühen des Kobaltoxydulhydrats oder des kohlensauren Kobaltoxyduls wird das reine Kobaltoxydul als olivengrünes, in Säuren gleich seinem Hydrate leicht lösliches Pulver erhalten. — Genth hat dasselbe in der Form schwarzer glänzender mikroskopischer Oktaeder erhalten.

Wird das Kobaltoxydul bei Zutritt der Luft oder in Sauerstoff erhitzt, so entsteht ein, je nach der Höhe der Temperatur, verschieden zusammengesetztes Oxyduloxyd, welches bei geringerer Erhitzung aus Co_3O_4, bei stärkerer aber aus Co_6O_7 besteht. Es kann daher das Kobalt nicht durch Glühen seiner Niederschläge und Wiegen bestimmt werden, wenn das Glühen nicht in Wasserstoffgas geschah.

Salze des Kobaltoxyduls.

Die Kobaltoxydul-Salze sind im aufgelösten Zustande, oder wenn sie Krystallwasser enthalten, von rother, im wasserfreien Zustande von blauer Farbe. Mit Ausnahme des schwefelsauren, borsauren, kieselsauren und phosphorsauren Salzes werden die übrigen sämmtlich durch Glühen zersetzt. — Ganz eigenthümliche Verbindungen gehen sowohl die Kobaltoxydul-Salze als auch das Kobaltchlorür ein, wenn sie mit Ammoniak-Salzen und überschüssigem Ammoniak, in welchem letzteren sie bei Anwesenheit von Ammoniak-Salzen löslich sind, zusammenkommen. §. 498.

Durch Einwirkung der Luft ändern sie sich allmählig in ihrer Farbe und Zusammensetzung. Fremy hat dieselben näher untersucht, und in Folge dessen folgende 5 Reihen unterschieden:

1. Ammoniakkobaltoxydul-Salze $= CoO + 1$ Aeq. Säure $+ 3NH_3$,
2. Oxykobaltiak-Salze $= 2(CoO_2 +$ Säure$) + 5NH_3$,
3. Luteokobaltiak-Salze $= Co_2O_3$, 3 Säure $+ 6NH_3$,
4. Fuscokobaltiak-Salze $= Co_2O_3$, 2 Säure $+ 4NH_3$,
5. Roseokobaltiak-Salze $= Co_2O_3$, 3 Säure $+ 5NH_3$.

Dass in gleicher Art auch Chlor-Verbindungen, z. B. $CoCl + 3NH_3$, Co_2Cl_3, $6NH_3$ u. s. w., existiren, versteht sich von selbst. Die schwefelsauren und salpetersauren Salze besitzen zum Theil auch noch 2 bis 4 Aequiv. HO.

Weltzien nimmt für diese Kobaltammoniak-Verbindungen Ammonium-Moleküle an, in welchen Wasserstoff sowohl durch NH_4, als durch Co substituirt werden könne, und wovon sich theils ein Molekül

mit 1 Aequiv. O oder Cl, theils 2 Moleküle mit 3 O oder Cl, oder 2 Moleküle mit 4 O verbinden. Folgende Tabelle gibt darüber Aufschluss:

Gewöhnl. schwefelsaures Ammoniumoxyd: $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} O, SO_3,$

1. Schwefelsaures Ammoniakkobaltoxydul: $N\left\{\begin{matrix}H\\NH_4\\NH_4\\Co\end{matrix}\right\} O, SO_3,$

2. Schwefelsaures Oxykobaltiak: $\left.\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH_4\\Co\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}H\\NH_4\\NH_4\\Co\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} O_4, 2SO_3,$

3. Schwefelsaures Luteokobaltiak: $2\left(N\left\{\begin{matrix}H\\NH_4\\NH_4\\Co\end{matrix}\right.\right) O_3, 3SO_3,$

4. Schwefelsaures Fuscokobaltiak: $2\left(N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH_4\\Co\end{matrix}\right.\right) O_3, 2SO_3,$

5. Schwefelsaures Roseokobaltiak: $\left.\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH_4\\Co\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}H\\NH_4\\NH_4\\Co\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} O_3, 3SO_3.$

Jene Ammonium-Moleküle, welche nur ein NH_4 an der Stelle von Wasserstoff enthalten, nennt Weltzien Ammonium-Kobaltammonium-Moleküle; jene, welche zwei NH_4 substituirt enthalten, z. B. die Luteokobaltiak-Salze, nennt er Diammoniumkobaltammonium-Moleküle. Neuestens sind von Gibbs und Genth sogar noch zweierlei Roseokobalt-Salze unterschieden worden. Die neutralen Sauerstoff-Salze

derselben, welche nur 2 Aequiv. Säure enthalten, nennen sie Purpureo-kobalt-Salze.

Näher auf diese Verbindungen einzugehen, gestattet der Zweck dieses Buches nicht.

Unter den Kobaltoxydul-Salzen sind zu nennen:

1. Schwefelsaures Kobaltoxydul: $CoO, SO_3 + 7 HO$, natürlich als Kobaltvitriol vorkommend (Bieber in Hessen), krystallisirt in rothen, schiefen rhombischen Prismen, verbindet sich leicht mit schwefelsauren Alkalien zu Doppelsalzen.

2. Kohlensaures Kobaltoxydul fällt aus den Lösungen der Kobaltoxydul-Salze auf Zusatz von kohlensaurem Natron oder Kali als basisches Salz von der Zusammensetzung $5 CoO, 4 CO_2 + 3 HO$ nieder.

3. Salpetersaures Kobaltoxydul, $CoO, NO_5 + 6 HO$. Zerfliessliche rothe Krystalle, die durch Erhitzen die Säure nebst dem Wasser verlieren und zu Co_2O_3 oder Co_3O_4 werden. Eine Auflösung des salpetersauren Kobaltoxyduls ist in der analytischen Chemie zur Erkennung von Thonerde, Titansäure und Zink in Anwendung.

4. Kieselsaures Kobaltoxydul, $CoO, 2 SiO_3$, bildet in Verbindung mit $KaO, 2 SiO_3$ die schöne blaue, unter dem Namen Smalte bekannte Verbindung, welche im Grossen dargestellt wird durch Rösten von Kobalterzen (Zaffer) und Zusammenschmelzen mit Glasmasse. Nickel und Arsen, die stets in den Erzen neben Kobalt vorhanden sind, scheiden sich als Metallregulus aus, und die noch heiss in Wasser geworfene Glasmasse wird hierauf gepocht und geschlämmt (Königsblau, Eschel, Streublau). Das käufliche Product ist in der Regel noch arsenhaltig.

5. Thonerde-Kobaltoxydul, CoO, Al_2O_3, auch Kobalt-Ultramarin oder Thenard's Blau genannt, wird gewöhnlich dadurch erhalten, dass eine Kobaltoxydulsalzlösung mit Alaunlösung gemischt, durch kohlensaures Natron gefällt, ausgewaschen und geglüht wird. Je mehr Kobaltoxydul darin ist, desto tiefer ist die Farbe. Anwesenheit von etwas Arsensäure oder Phosphorsäure erhöht die Schönheit der Farbe.

b) Kobaltoxyd, $Co_2O_3 = \frac{\begin{array}{l}71{,}09\ Co\\28{,}91\ O\end{array}}{100{,}00}$, kann wasserfrei erhalten werden, wenn salpetersaures Kobaltoxydul einer nicht zu starken Glühhitze ausgesetzt wird. Braunschwarzes Pulver. Als Hydrat, $Co_2O_3, 3 HO$, erhält man es durch Behandeln des Kobaltoxydulhydrats, namentlich in alkalischen oder schwach sauren Flüssigkeiten, mit Chlor; oder wenn neutrale Kobaltoxydul-Salze mit unterchlorigsauren Salzen versetzt werden. Es fällt als dunkelbraunschwarzes Pulver nieder, welches durch Behandeln mit Säuren, namentlich beim Erwärmen, gleich den Hyperoxyden, entweder Sauerstoff oder Chlor entwickelt, und dabei in Oxydulsalz §. 499.

oder Chlorür umgewandelt wird. Mit Säuren in der Kälte behandelt, löst es sich mit brauner Farbe auf.

Die insbesondere für analytische Chemie wichtigste Verbindung des Kobaltoxyds ist

§. 500. das salpetrigsaure Kobaltoxydkali, Co_2O_3, 3 KaO, 5 NO_3, 2 HO = 17,54 p. C. Kobaltoxydul oder 13,84 p. C. Kobalt. - Diese, namentlich für die Trennung des Kobalts von anderen Metallen, und selbst von Nickel wichtige, auch zur quantitativen Bestimmung geeignete Verbindung entsteht, wenn zu einer Kobaltoxydulsalzlösung salpetrigsaures Kali in hinreichender Menge, dann Essigsäure bis zur stark sauren Reaction gesetzt und die Mischung mässig warm gestellt wird. Es scheidet sich dann selbst aus verdünnten Lösungen nach längerem Stehen alles Kobalt als gelber krystallinischer Niederschlag aus. Dieser Niederschlag ist in reinem Wasser wohl etwas löslich, nicht dagegen in einem Wasser, welches Salze, namentlich essigsaures Kali, enthält. Ebenso ist er unlöslich in Weingeist. — Kaustisches Natron oder Baryt scheiden aus demselben Kobaltoxydhydrat ab. Beim Glühen desselben entsteht alkalihaltiges Kobaltoxyduloxyd.

§. 501. c) Kobaltoxyduloxyd, $Co_3O_4 = CoO + Co_2O_3 = \frac{\begin{array}{r}73{,}77\ Co\\ 26{,}23\ O\end{array}}{100{,}00}$, wird in der Form kleiner, grauschwarzer, metallglänzender Oktaeder erhalten, wenn eine salmiakhaltige, ammoniakalische Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydul verdampft, an der Luft geglüht und der Rückstand mit kochender concentrirter Salzsäure behandelt wird, worin er nur theilweise, unter Chlorentwicklung, löslich ist. Die dabei zurückbleibenden grauschwarzen Oktaeder von Co_3O_4 sind spröde, nicht magnetisch, in kochender Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich, aber vollständig löslich in schmelzendem zweifach schwefelsaurem Natron. Auch beim Glühen von trocknem Kobaltchlorür in einem Strome trockner Luft, oder in Sauerstoff, oder beim Glühen eines Gemenges von Kobaltoxyd, oder Kobaltchlorür mit Salmiak in trocknem Sauerstoff entsteht bei gehöriger Hitze dieselbe krystallinische Verbindung. War die Hitze nicht gross genug, oder war Wasserdampf zugegen, so hinterbleibt die amorphe Verbindung, oder auch Kobaltoxydul. Auch beim starken Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul entsteht das Kobaltoxyduloxyd.

§. 502. d) Kobaltsäure (?), Co_3O_5. Beim Schmelzen von Kobaltoxyden mit Aetzalkalien bei Zutritt der Luft, oder beim Schmelzen derselben mit chlorsauren oder salpetersauren Alkalien soll sich nach Schwarzenberg und Mayer die Verbindung Co_3O_5 bilden. Nach dem Eintragen von Kobaltoxyduloxyd in schmelzendes Kalihydrat bilden sich die Krystalle der kobaltsauren Verbindung alsbald in der geschmolzenen Masse

und sinken allmählig auf den Boden des Tiegels. Diese Krystalle verlieren durch Waschen, oder schneller durch Kochen mit Wasser ihren Kali-Gehalt grösstentheils, sind also sehr unbeständig.

Haloide und Schwefelverbindungen des Kobalts.

Kobaltchlorür, CoCl = $\begin{array}{r}46{,}99 \text{ Co} \\ 53{,}01 \text{ Cl} \\ \hline 100{,}00\end{array}$, wird durch Erhitzen von §. 503.
Kobalt in Chlorgas wasserfrei als eine violette, sublimirbare Masse erhalten. Wasserhaltig z. B. aus der Auflösung von Kobaltoxydul in Salzsäure dargestellt, bildet es nach dem Abdampfen rothe Krystalle mit 6 Aequiv. Krystallwasser, die durch stärkeres Erhitzen ihren Wassergehalt grösstentheils verlieren und blau werden. Die gleiche Erscheinung zeigt auch die auf Papier eingetrocknete Lösung in der Wärme. Beim Liegen an feuchter Luft wird wieder so viel Wasser angezogen, dass die blaue Farbe in Blassroth übergeht (sympathetische Dinte). Dieselbe blaue Färbung bewirkt auch durch Wasserentziehung in concentrirten Lösungen der Zusatz von concentrirter Salz- oder Schwefelsäure.

Einfach Schwefelkobalt, CoS = $\begin{array}{r}64{,}83 \text{ Co} \\ 35{,}17 \text{ S} \\ \hline 100{,}00\end{array}$, fällt auf Zusatz §. 504.
von Schwefelammonium aus den Lösungen der Kobaltoxydulsalze als wasserhaltiger, schwarzer, in verdünnten kalten Säuren schwer löslicher Niederschlag. — Wasserfrei erhält man es durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile als metallglänzende Masse.

Anderthalb Schwefelkobalt, Co_2S_3, und

Doppelt Schwefelkobalt, CoS_2, kommen, wie schon oben gesagt wurde, im Mineralreich vor und können nach Arfvedson und Setterberg auch künstlich dargestellt werden.

Doppelt Arsenkobalt, $CoAs_2$, ist der Speisskobalt, und neben CoS_2 Bestandtheil des Glanzkobalts.

Zur Darstellung reiner Kobaltsalze wählt man entweder den §. 505.
krystallisirten Glanzkobalt, oder den Zaffer u. s. w.

1. Nach Liebig kann die Aufschliessung durch Schmelzen mit 3 Theilen doppelt schwefelsaurem Kali geschehen. Sollte das Erz nur wenig Eisen enthalten, so setzt man demselben etwas Eisenvitriol und Salpeter zu. Man schmilzt so lange, bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entweichen. Eisen und Nickel bleiben dabei als in Wasser unlöslich zurück, während das Kobalt als schwefelsaures Salz sich löst.

2. Man schmilzt die gepulverte Masse mit 1 Theil Schwefel und 3 Theilen kohlensaurem Kali, oder mit 1 Theil kohlensaurem und 3

Theilen salpetersaurem Natron, zieht das gebildete Schwefelarsen nebst Schwefelkalium, oder das arsensaure Natron mit Wasser aus, und löst die in Wasser unlöslichen Sulfurete des Eisens, Kobalts und Nickels, oder bei Anwendung von salpetersaurem Natron die gebildeten Oxyde in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, oder im letzteren Falle in Salzsäure. — Man prüft nun eine Probe der Auflösung, ob Schwefelwasserstoff in derselben eine Fällung erzeugt, und leitet, wenn dies der Fall ist, so lange Schwefelwasserstoff durch die Lösung, als dadurch noch Ausscheidung stattfindet.

Nach dieser Behandlung mit Schwefelwasserstoff muss das Eisen wieder vollständig in Oxyd oder Chlorid verwandelt und daher die Lösung mit chlorsaurem Kali oder Salpetersäure gekocht werden. Ist dieses geschehen und das überschüssige Chlor durch Kochen entfernt, dann neutralisirt man die Lösung nahezu mit kohlensaurem Natron, setzt noch etwas essigsaures Natron zu und kocht. Dadurch wird, im Falle die Lösung nicht zu concentrirt ist, alles Eisenoxyd als basisches Salz gefällt, während Kobalt und Nickel gelöst bleiben.

Die vollständige Trennung dieser beiden letzteren ist eine schwierige Aufgabe, und wird namentlich noch schwerer, wenn Mangan zugegen ist.

a) Nach Laugier werden Kobalt und Nickel als Oxydhydrate oder kohlensaure Salze gefällt und der Niederschlag mit Oxalsäure behandelt. Ist noch Eisenoxyd zugegen, so löst sich dieses auf, während Kobalt und Nickel als oxalsaure Salze ungelöst bleiben. Behandelt man diese unlöslichen oxalsauren Salze mit Ammoniak, so lösen sich beide auf, während etwaiges Manganoxydul ungelöst bleibt. Aus der der Selbstverdunstung überlassenen Lösung krystallisirt zuerst oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak, mit wenig Kobaltsalz gemengt, in blaugrünen Krusten heraus, während die mehr und mehr sich roth färbende Mutterlauge das Kobaltsalz allein in Auflösung behält. Durch Eindampfen zur Trockne und Glühen, oder Kochen der Lösung mit Kalihydrat wird Kobaltoxyduloxyd rein erhalten.

b) Noch bessere Resultate erhält man nach der Methode von H. Rose. Man leitet durch die verdünnte salzsaure Lösung der Oxyde des Kobalts und Nickels so lange Chlorgas, bis die Flüssigkeit damit vollständig gesättigt ist. Dieses geschieht am besten in einer grossen verschliessbaren Flasche. Man setzt hierauf so lange geschlämmten kohlensauren Baryt zu, bis kein Entweichen von Kohlensäure mehr stattfindet. Es schlägt sich nun mit dem Ueberschuss des kohlensauren Baryts alles vorhandene Kobalt als Kobaltoxydhydrat nieder, während das Nickel, als Chlorür, neben dem entstandenen Chlorbaryum gelöst bleibt. Wie man sieht, beruht diese Trennung darauf, dass durch Chlor das Kobalt in

Oxyd, Co_2O_3, verwandelt und dann gleich dem Eisenoxyd, Manganoxyd u. s. w. durch kohlensauren Baryt gefällt wird, während sich das Nickel unter gleichen Verhältnissen nicht höher oxydirt, daher auch nicht niedergeschlagen wird. Sollte nach 12stündigem ruhigem Stehen die Flüssigkeit noch eine schwach röthliche Färbung anstatt der rein grünen des Nickelsalzes darbieten, so ist noch nicht alles Kobalt gefällt, und man kann, um neben vollständiger Fällung des Kobalts auch zugleich reines Nickelsalz zu erhalten, nach vorausgegangenem Zusatz von Salzsäure das Einleiten von Chlorgas in die vom Kobalt- und Baryt-Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wiederholen, und hierauf abermals mit kohlensaurem Baryt fällen.

Diese Methode der Trennung lässt sich bei einiger Sorgfalt auch zur quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel anwenden.

c) Auch durch Bildung des oben beschriebenen salpetrigsauren Kobaltoxyd-Kali's kann reines nickelfreies Kobalt-Salz erhalten werden, und dieses dazu dienen, die übrigen Verbindungen des Kobalts darzustellen.

d) Endlich kann auch noch die beim Nickel näher zu beschreibende Methode der Trennung von Kobalt und Nickel mittelst Cyankalium Anwendung finden.

Analytische Nachweisung, Bestimmung und Trennung des Kobalts.

Wie schon oben angedeutet wurde, kommt das Kobalt im reinen Zustande in der Natur nicht vor, sondern stets in Verbindung mit Arsen, Schwefel, Nickel, Eisen u. s. w. Die bei den Kobalterzen erzielten Auflösungen durch Säuren werden daher auch in der Regel die nachfolgend geschilderten Reactionen reiner Kobaltsalze nicht vollständig darbieten. Doch können diese Reactionen einestheils dazu dienen, Kobalt überhaupt als anwesend zu diagnosticiren, anderntheils die Reinheit der Salze zu prüfen. Die Salze des Kobalts werden mit Ausnahme des schwefelsauren Kobaltoxyduls schon durch schwaches Glühen zersetzt. §. 506.

Nebst der schon erwähnten Eigenschaft der Kobaltsalze, im wasserhaltigen und aufgelösten Zustande rothe, im wasserfreien aber blaue Färbung zu zeigen, erkennt man dieselben in Lösungen:

a) durch Schwefelwasserstoff, welcher sie nur in essigsaurer oder in alkalischer, also mit Ammoniak versetzter Lösung vollständig, in neutralen Lösungen dagegen nur unvollständig, in sauren aber gar nicht fällt, wenn die Säure eine anorganische ist;

b) durch Schwefelammonium; dieses gibt schwarzes wasserhaltiges Kobaltsulfür, CoS, welches sich bei Zutritt der Luft allmählig oxydirt und dann in Wasser theilweise löst. Es ist fast unlöslich in überschüssigem Schwefelammonium, schwer löslich in kalter verdünnter

Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure, aber leicht löslich, namentlich beim Erwärmen, in Königswasser.

c) Das Verhalten gegen reine und kohlensaure Alkalien und namentlich gegen Ammoniak und Ammoniak-Salze geht schon aus dem oben Gesagten hervor (S. 409 und 411).

d) Phosphorsaure und arsensaure Alkalien geben in neutralen Lösungen hellrothe, in Säuren lösliche Niederschläge, von denen die ersteren in überschüssigem Ammoniak vollständig sich lösen. Wird reines phosphorsaures Kobaltoxydul, in wenig Salzsäure gelöst, mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzt, so entsteht weder in der Kälte, noch beim gelinden Erwärmen eine Ausscheidung. (Unterschied von Nickel.)

e) Salpetrigsaures Kali mit Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure gibt die oben S. 412 beschriebene Fällung.

f) Ferrocyankalium gibt grünes Ferrocyankobalt.

g) Ferridcyankalium: braunrothes Ferridcyankobalt.

h) Cyankalium schlägt bräunlich gelbes Kobaltcyanür, Co Cy, nieder. Dieselbe Fällung wird in essigsaurem Kobaltoxydul auch durch freie Blausäure hervorgebracht. Ein Ueberschuss von Cyankalium löst den Niederschlag durch Bildung von Co Cy + Ka Cy wieder zur farblosen Flüssigkeit auf. Säuren fällen daraus das Cyankobalt wieder. Wird dagegen die Lösung, mit einem grösseren Ueberschuss von Cyankalium versetzt, abgedampft, oder bei überschüssigem Cyankalium mit wenig Salzsäure gekocht, also freie Blausäure in der Flüssigkeit gebildet, so geht alles Kobalt in sogenanntes Kobaltidcyankalium ($Co_2 Cy_6, Ka_3$) über, welches mit Salzsäure keine Fällung mehr gibt, indem Säuren aus demselben kein Kobaltcyanür ausscheiden.



$$2\,Co\,Cy + 3\,Ka\,Cy + H\,Cy = Co_2\,Cy_6, Ka_3 + H.$$

Wirkt Sauerstoff der Luft auf die Flüssigkeit ein, so wird kein H frei, sondern HO gebildet. Da Nickel sich nicht in gleicher Weise gegen Cyankalium verhält, so bietet sich, wie dort näher gezeigt werden wird, damit ein Mittel zur Trennung der beiden Metalle dar.

i) Kohlensaurer Baryt fällt die Kobaltoxydul-Salze, wenigstens in der Kälte, nicht, wohl aber, wie schon oben S. 415 gezeigt wurde, das Kobaltoxyd.

k) Sämmtliche Kobaltverbindungen ertheilen der Boraxperle vor dem Löthrohr eine sehr schöne blaue Färbung.

§. 507. Zur quantitativen Bestimmung wurde das Kobalt seither gewöhnlich als Oxydulhydrat durch Kochen mit überschüssigem Alkali gefällt, wobei manchmal die Fällung als Schwefelkobalt vorausging.

Das gefällte Oxydulhydrat ist aber, wie Fremy gezeigt hat, stets alkalihaltig, und kann daher weder durch blosses Glühen, wobei es unter Zutritt der Luft in Oxyduloxyd von veränderlicher Zusammensetzung

übergeht, noch durch Reduction im Wasserstoffstrome, wobei es zu Metall wird, ein reines, zum Wiegen geeignetes Präparat liefern. Es ist daher unter allen Umständen räthlich, das gefällte Oxydhydrat noch einmal in Schwefelkobalt umzuwandeln, als solches abzufiltriren, auszuwaschen, und dieses nun erst in schwefelsaures Kobaltoxydul oder in Kobaltchlorür zu verwandeln. Ersteres kann nach dem Abdampfen und Glühen gewogen und nach dem Wiegen noch dessen Schwefelsäure-Gehalt zur Controle bestimmt werden. Das Kobaltchlorür wird durch heftiges Glühen im Wasserstoffstrom reducirt und als Metall gewogen.

Einfacher ist es, das Kobalt in der oben S. 412 beschriebenen Weise in salpetrigsaures Kobaltoxydkali überzuführen, das nach 12 bis 24 Stunden abgeschiedene gelbe Salz auf einem gewogenen Filter zu sammeln, mit einer 10procentigen wässrigen Lösung von essigsaurem Kali, und schliesslich mit Weingeist von 80 p. C. auszuwaschen, bei 100° C. zu trocknen und zu wiegen.

Die Trennung des Kobalts von den Alkalien und alkalischen §. 508.
Erden geschieht am besten durch Fällung mit Schwefelammonium, wobei das über die Oxydirbarkeit des wasserhaltigen Schwefelkobalts oben Gesagte zu berücksichtigen, daher rasch zu filtriren, und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszuwaschen ist.

Von Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul trennt man das Kobaltoxydul

a) durch Niederschlagen der beiden ersteren aus der schwach salzsauren Lösung mit kohlensaurem Baryt. Wegen der Neigung des Kobaltoxyduls und Manganoxyduls, sich durch Zutritt der Luft höher zu oxydiren und dann ebenfalls mit niederzufallen, muss die Ausfällung in verschliessbaren, nur der entweichenden Kohlensäure den Austritt gestattenden Glaskolben vorgenommen werden. Das Auswaschen des Niederschlags geschieht ebenfalls bei Luftabschluss, mit ausgekochtem destillirtem Wasser, am besten in demselben Glaskolben.

b) Oder man neutralisirt die stark verdünnte Lösung nahezu mit kohlensaurem Natron, setzt überschüssiges essigsaures Natron zu, kocht und filtrirt kochend. Eisenoxyd und Thonerde bleiben als basische Salze auf dem Filter, während Kobaltoxydul gelöst bleibt, und aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. Bei dieser Trennungsweise muss jedoch das Eisen vollständig als Oxyd, das Kobalt dagegen nur als Oxydul oder Chlorür vorhanden, und die Flüssigkeit frei von Arsensäure und Phosphorsäure sein. Ist Mangan zugegen, so wird es von Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

c) Die Thonerde kann auch durch Zusatz von Weinsäure vor der Fällung durch Schwefelammonium geschützt werden, während Mangan,

Eisen und Kobalt durch letzteres Reagens als Schwefelmetalle gefällt werden, worauf dann deren Trennung wie in b) geschehen kann.

d) Oder man trennt die Thonerde von Eisen und Kobalt durch Kochen oder Schmelzen mit überschüssigem Alkali.

e) Ist blos Kobalt von Thonerde zu trennen, so fällt man beide mit kohlensaurem Natron, setzt dann überschüssiges Cyankalium zu und digerirt in der Kälte. Das Kobalt löst sich, während Thonerde ungelöst bleibt. Oder man kocht mit unterschwefligsaurem Natron, wobei blos Thonerde gefällt wird.

f) Eisenoxyd und Kobaltoxydul können nach Rose auch getrennt werden durch zweifach kleesaures Kali in schwach saurer Lösung. Nach 2—3 Tagen hat sich alles Kobalt als oxalsaures Salz eisenfrei abgeschieden, wenn die Lösung vor der Sonne geschützt gestanden hatte. Das Eisenoxydsalz muss nämlich in diesem Falle frei von Oxydul bleiben.

g) Zur Trennung des Kobalts von Thonerde, Eisen und Manganoxydul kann ferner die Eigenschaft des Kobalts dienen, aus essigsaurer Lösung vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt zu werden, während Eisen, Mangan und Thonerde in der freien Essigsäure fast vollständig gelöst bleiben.

h) Endlich kann zur Trennung des Kobalts von Thonerde, Eisen, Mangan und Nickel die Bildung von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali benutzt werden.

i) Um Kobalt und Mangan allein zu trennen, versetzt man die Lösung beider mit Cyankalium im Ueberschuss und erwärmt unter Zusatz von wenig Salzsäure. Das gelöste Kobaltidcyankalium filtrirt man von dem unlöslich gebliebenen Antheil des Mangancyanürs ab. Das Filtrat wird mit Quecksilberoxyd gekocht, wobei alles noch gelöste Mangan sich niederschlägt. Durch Glühen der beiden vereinigten Manganniederschläge wird das überschüssige Quecksilberoxyd verjagt, und es bleibt Manganoxyduloxyd zurück. — Das in Lösung gebliebene Kobaltidcyankalium wird mit Salpetersäure nahezu neutralisirt, und mit möglichst neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Das niedergeschlagene Kobaltidcyanquecksilber liefert beim Glühen Kobaltoxyduloxyd.

Nickel, Ni = 29,0.

In einem, dem metallischen Kupfer ähnlichen, aber kein Kupfer enthaltenden, deshalb von den Bergleuten Kupfernickel genannten Mineral wurde zuerst von Cronstedt 1751 ein eigenthümliches Metall erkannt, und demselben der Name Nickel gegeben. §. 509

Das eben erwähnte Erz, Kupfernickel, auch Rothnickelkies genannt, ist NiAs und das hauptsächlichste Material zur Gewinnung des Nickelmetalls.

Es finden sich ausserdem noch der Haarkies oder Millerit (NiS), Eisennickelkies (NiS + 2 FeS), Nickelarsenglanz oder Gersdorffit ($Ni_2As_3S_3$), Nickelantimonglanz oder Ullmannit ($Ni_2Sb_3S_3$), Chloantit oder Weissnickelkies ($NiAs_2$), Antimonnickel oder Breithauptit (NiSb), Nickelocher oder Annabergit ($3\,NiO, AsO_5 + 8\,HO$) u. s. w. In kleinen Mengen kommt das Nickel in manchen Schwefelkiesen und Kupferkiesen, in Meteoriten und im Braunstein vor.

Zur Darstellung des Nickels im Grossen wird das Kupfernickel gepocht, und mit Schwefel und Potasche zusammengeschmolzen. Dabei bildet sich in Wasser leichtlösliches Schwefelarsen-Schwefelkalium, während arsenikfreies Schwefelnickel im Rückstande bleibt. Dieses Schwefelnickel wird in einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst, das Nickel als kohlensaures Salz mittelst Potasche gefällt, und in heftigem Glühfeuer mit Kohle reducirt. §. 510.

In gleicher Weise wird auch die bei der Bereitung der Smalte (siehe oben S. 411) als Nebenproduct abfallende, aus Nickel und Arsen bestehende Kobaltspeise behandelt und auf Nickel zu Gut gemacht.

In neuerer Zeit kommt ein Nickelmetall in Würfeln im Handel vor, welches hauptsächlich aus Schweden importirt wird. Es enthält 68—75 p. C. Nickel; nebstdem Kupfer, Antimon, Arsenik, viel Eisen, Kobalt u. s. w.

Das im Grossen dargestellte Nickel dient hauptsächlich zur Fabrikation von Argentan. (Siehe bei Zink.)

Zur Darstellung von reinem Nickelmetall wird nach Deville das käufliche Nickel in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung des Eisens mit überschüssigem Nickel gekocht und abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und durch Schwefelwasserstoff alles Fällbare entfernt. Darauf versetzt man die eingedampfte saure Lösung mit einer heissen Lösung von Oxalsäure und kocht, wobei sich das oxalsaure Nickeloxydul rein abscheidet. Es wird bei Luftabschluss geglüht, wobei es zu Metall wird, und dann im Kalktiegel zum Regulus geschmolzen.

Es ist nach Deville schmiedbar, sein Hammerschlag dunkelgrün.

Es ist sehr dehnbar und lässt sich zum feinsten Draht ausziehen. Dieser ist viel zäher als Eisendraht.

Das geschmolzene Nickel ist fast silberweiss, von starkem Metallglanz. Sein spec. Gewicht ist 8,82. Es oxydirt sich langsam beim Glühen; wird durch rauchende Salzsäure passiv; in Salzsäure oder Schwefelsäure löst es sich nur langsam, rasch dagegen in Salpetersäure.

Es ist sehr strengflüssig, und kann gleich dem Eisen dauernd magnetisch werden.

Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

Nickeloxydul, NiO,
Nickeloxyd, Ni_2O_3.

§. 511. 1. Nickeloxydul, $NiO = \begin{array}{r} 78{,}38\ Ni \\ 21{,}62\ O \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Beim Auflösen des Nickels in Säuren entstehen stets nur Nickeloxydul-Salze oder denselben entsprechende Haloide, da das Nickeloxyd sich nach Art der Hyperoxyde verhält. Werden diese Lösungen mit kaustischen Alkalien versetzt, so schlägt sich hellgrünes, an der Luft sich nicht veränderndes Nickeloxydulhydrat, NiO, HO, nieder. Der Niederschlag ist in Ammoniak mit blauer, in kohlensaurem Ammoniak mit grünblauer Farbe löslich. Kali- oder Natron-Zusatz fällt daraus wieder Oxydulhydrat. Durch Glühen des Hydrats oder des kohlensauren Salzes bei abgehaltener Luft erhält man das Nickeloxydul als graugrünes Pulver.

Es ist eine starke Salzbasis; seine Salze sind im wasserhaltigen Zustand grün, im wasserfreien gelb. Sie oxydiren sich an der Luft und durch Chlor nicht höher.

§. 512. 2. Das Nickeloxyd, $Ni_2O_3 = \begin{array}{r} 70{,}72\ Ni \\ 29{,}27\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, entsteht als Hydrat, wenn Nickeloxydulhydrat oder Nickeloxydulsalze mit Chloralkalien oder Chlorkalk behandelt werden. Wasserfrei erhält man es durch gelindes Glühen von salpetersaurem Nickeloxydul. Schwarzes, durch Säuren zersetzbares Pulver, welches Oxalsäure beim Kochen zu Kohlensäure oxydirt und Ammoniak in Wasser und Stickstoff verwandelt, während es selbst zu Oxydul wird.

Salze des Nickeloxyduls.

Die Salze des Nickeloxyduls sind im wasserfreien Zustande gelb, im wasserhaltigen grün. Diese Färbung wird durch die Anwesenheit rother Kobaltoxydulsalze in Lösungen wesentlich modificirt. Gleiche Aequivalente beider Salze sind in verdünnten Lösungen fast farblos. Die löslichen

neutralen Nickeloxydulsalze röthen Lacmus und werden beim Glühen zersetzt.

1. Schwefelsaures Nickeloxydul, NiO, SO_3 + 6—7 Aeq. HO. §. 513.
Es ist mit schwefelsaurer Magnesia isomorph, und krystallisirt gleich dieser bei + 15—20° mit 7 Aequiv. HO in Krystallen des rhombischen, bei + 30—40° mit 6 Aequiv. HO in solchen des quadratischen Systems. Auch hier wie bei der schwefelsauren Magnesia ist ein Aequiv. HO Halhydratwasser und als solches ersetzbar durch schwefelsaure Alkalien, wodurch Doppelsalze entstehen. Marignac hat ausser den beiden beschriebenen Formen bei + 50—70° noch monoklinoedrische Krystalle, ebenfalls mit 6 HO, beobachtet. — Das gewöhnlichste Salz ist das mit 7 Aequiv. HO. Es krystallisirt in schönen glänzendgrünen rhombischen Prismen, die sich in 2—3 Theilen kaltem und in etwa 1½ Theilen heissem Wasser lösen.

2. Kohlensaures Nickeloxydul fällt als basisches Salz von der §. 514.
Zusammensetzung 5 NiO, 2 CO_2, 5 HO nieder, wenn lösliche Nickelsalze mit kohlensauren Alkalien gefällt werden. Blassgrüner Niederschlag.

3. Salpetersaures Nickeloxydul, NiO, NO_5 + 6 HO. Leicht §. 515.
lösliches, in grünen rhombischen Prismen krystallisirendes, zerfliessliches Salz.

Haloidsalze und Schwefelverbindungen.

1. Nickelchlorür, NiCl, kann wasserfrei durch Glühen von §. 516.
Nickel in Chlorgas in gelben, glänzenden, schwer sublimirbaren Krystallschuppen erhalten werden. Aus der Lösung des Nickeloxyduls in Salzsäure, krystallisirt, wiewohl etwas schwer, NiCl + 9 HO in grünen Prismen.

2. Einfach Schwefelnickel, NiS, natürlich als Haarkies, §. 517.
bildet sich im wasserhaltigen Zustande beim Fällen von Nickeloxydul-Salzen mit Schwefelammonium. Wegen der leichten Oxydirbarkeit des wasserhaltigen Schwefelnickels muss dasselbe möglichst rasch filtrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen werden.

3. Zweifach Schwefelnickel, NiS_2, ist ein Bestandtheil des Nickelglanzes, und künstlich durch Glühen von Nickeloxydul mit Schwefelleber darstellbar. Bisweilen entsteht auch dabei Ni_3S_4.

Die löslichen Nickel-Verbindungen sind giftig.

Analytische Erkennung, Bestimmung und Trennung des Nickels.

Metallisches Nickel, so wie dessen Oxyde u. s. w., sind durch §. 518.
ihre oben angegebenen Eigenschaften und durch ihre Löslichkeit in Säuren, mit denen sie die Nickelsalze bilden, hinlänglich charakterisirt.

Die Nickelsalze selbst sind im wasserfreien Zustande gelb, im wasserhaltigen grün. Beim Glühen zersetzen sie sich.

a) Schwefelwasserstoff schlägt saure Nickelsalzlösungen nicht, neutrale unvollständig, ammoniakalische aber vollkommen nieder. Essigsaures Nickeloxydul oder ein mit essigsaurem Natron versetztes anderes Nickelsalz wird dagegen durch Schwefelwasserstoff, namentlich beim Erwärmen, als schwarzes wasserhaltiges Schwefelnickel vollständig gefällt.

b) Schwefelammonium bewirkt denselben schwarzen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelnickel unter allen Verhältnissen, wenn es in hinreichender Menge zugesetzt wird. Das niederfallende Schwefelnickel ist schwer löslich in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in verdünnter Essigsäure, dagegen leicht löslich in warmem Königswasser. — Ueberschüssiges Schwefelammonium löst eine sehr geringe Spur desselben auf, und nimmt davon eine bräunliche Farbe an.

c) Kaustische und kohlensaure Alkalien, ferner oxalsaures Kali bewirken blassgrüne, in Ammoniak und in kohlensaurem Ammoniak mit blauer Farbe lösliche Niederschläge. Ueberschuss von kaustischem Alkali schlägt daraus die Nickelverbindungen wieder nieder. (Unterschied von Kobalt.)

d) Phosphorsaures Natron bewirkt in neutralen Lösungen blassgrüne Niederschläge von phosphorsaurem Nickeloxydul. Zusatz von überschüssigem Ammoniak löst die Fällung vollständig wieder auf. Ebenso freie Säuren, selbst Essigsäure. Wird aber zu einer schwach salzsauren Lösung von phosphorsaurem Nickeloxydul essigsaures Natron gesetzt und erwärmt, so scheidet sich das phosphorsaure Nickeloxydul alsbald reichlich wieder aus. (Unterschied von Kobalt.)

e) Salpetrigsaures Kali fällt Nickellösungen nicht.

f) Cyankalium fällt hellgrünes Nickelcyanür (NiCy), welches in überschüssigem Cyankalium leicht zu NiCy + KaCy sich löst. Bei gleicher Behandlung desselben wie bei CoCy + KaCy (vergl. S. 416. h) wird dasselbe dennoch durch verdünnte Säuren wieder vollständig zersetzt, und alles Nickel als Cyannickel gefällt, manchmal jedoch erst nach einigem Stehen. — Aus essigsaurem Nickeloxydul, oder aus Nickelsalzen, die mit essigsaurem Natron im Ueberschuss versetzt wurden, fällt Blausäure alles Nickel als Cyanür.

g) Kohlensaurer Baryt bewirkt in Nickelsalzlösungen, selbst wenn sie vorher mit Chlorgas behandelt wurden, bei kaltem Digeriren keine Fällung. (Unterschied von Kobalt.)

h) Die Boraxperle wird durch Nickeloxydul in der Oxydationsflamme rothbraun.

§. 519. Die quantitative Bestimmung des Nickels geschieht stets als Nickeloxydul, da dieses rein erhalten werden kann, und beim Glühen

an der Luft sich nicht verändert. Es wird zu diesem Behufe als Nickeloxydulhydrat durch Kochen mit Kalihydrat gefällt und abfiltrirt, nachdem oft Behufs seiner Trennung von anderen Stoffen die Fällung als Schwefelnickel vorausgegangen ist.

Die Trennung des Nickeloxyduls von den Alkalien und alkalischen Erden geschieht durch Ammoniak und Schwefelammonium, wobei die oben angegebene leichte Oxydirbarkeit des wasserhaltigen Schwefelnickels zu beachten ist. §. 520.

Von Thonerde trennt man das Nickel:

a) in derselben Weise, wie das Kobalt, durch kohlensauren Baryt; Thonerde fällt nieder, Nickel bleibt gelöst;

b) durch Kochen der möglichst neutralisirten phosphorsäure- und arsensäurefreien Lösung mit essigsaurem Natron; Thonerde fällt;

c) durch Schmelzen oder Kochen mit überschüssigem Alkali; Thonerde löst sich;

d) durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron; Thonerde fällt nieder;

e) durch Digeriren des mit kohlensaurem Natron erhaltenen Niederschlags mit überschüssigem Cyankalium; Nickel löst sich;

f) durch Fällung des Nickels in einer Weinsäure enthaltenden ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium. Thonerde bleibt gelöst.

Von Manganoxydul-Verbindungen wird Nickel getrennt:

a) durch Fällung mit Schwefelwasserstoff nach möglichster Neutralisirung und Zusatz von essigsaurem Natron; Nickel fällt;

b) nach Gibbs durch Digeriren der Lösung mit einer im Verhältniss zu dem vorhandenen Manganoxydul stehenden, etwa das 5fache dieses Oxyduls betragenden Menge von Bleihyperoxyd, wodurch alles Mangan als Hyperoxyd sich ausscheidet (vergl. S. 372);

c) oder durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsaurem Natron versetzte Lösung, wodurch das Mangan gleichfalls als Hyperoxyd fällt (vergl. S. 372);

d) oder nach Einleiten von Chlorgas in die salzsaure Lösung, durch Zusatz von kohlensaurem Baryt, wodurch das Mangan gleich dem Kobalt und Eisen gefällt wird, das Nickel aber nicht;

e) endlich durch Fällung mit phosphorsaurem Natron und Zusatz von überschüssigem Ammoniak, wodurch alles Nickel in Lösung bleibt, während alles Mangan in Verbindung mit Phosphorsäure niederfällt. Der Sicherheit halber wird der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag noch einmal in Salzsäure gelöst und abermal mit überschüssigem Ammoniak präcipitirt. Der so erhaltene zweite Niederschlag ist nickelfrei.

Von Eisenoxyd wird Nickeloxydul getrennt:

a) durch kohlensauren Baryt;

b) durch Kochen mit essigsaurem Natron;

c) durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in einer freie Essigsäure und essigsaures Natron im Ueberschuss enthaltenden Lösung;

d) durch bernsteinsaures Ammoniak in nahezu neutralisirter Lösung (vergl. S. 402);

e) durch maassanalytische Bestimmung des Eisenoxyds allein, dann Gewichts-Bestimmung von Eisenoxyd und Nickeloxydul zusammen, und Abzug des ersteren.

Von Kobalt wird Nickel getrennt:

a) durch Einleiten von Chlorgas in die salzsaure Lösung und Fällung des Kobaltoxyds mit kohlensaurem Baryt (vergl. S. 414);

b) durch Behandeln mit überschüssigem cyansäurefreiem Cyankalium in der Wärme, unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure (vergl. S. 416 u. 422), dann Fällung des Nickels durch fein geschlämmtes Quecksilberoxyd unter Kochen der Lösung. Der Niederschlag, aus Nickeloxydul und Nickelcyanür nebst überschüssigem Quecksilber bestehend, hinterlässt beim Glühen reines Nickeloxydul.

Um in letzterem Falle auch das Kobalt zu bestimmen, wird dasselbe aus dem, mit Essigsäure übersättigten Filtrat mit Kupfervitriol kochend als Kobaltidcyankupfer gefällt, abfiltrirt, geglüht, und in einer Mischung von Salzsäure und wenig Salpetersäure gelöst. Man fällt hierauf aus dieser Lösung das Kupfer zuerst mit Schwefelwasserstoff, und dann nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs das Kobaltoxydul mit Kalihydrat in der Siedhitze; oder man berechnet aus der quantitativ bestimmten Kupfermenge die Menge des Kobalts. Man kann auch nach Wöhler die vom überschüssigen Quecksilberoxyd und gefällten Nickeloxydulhydrat abfiltrirte Flüssigkeit, nach sorgfältiger Neutralisation mit Salpetersäure, mit einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällen, den Kobaltidcyanquecksilber enthaltenden Niederschlag abfiltriren, auswaschen und glühen. Es hinterbleibt schwarzes Kobaltoxyduloxyd. — Endlich kann in die alkalisch reagirende Lösung des wie oben gebildeten Kobaltidcyankaliums und Nickelcyanür-Cyankaliums auch Chlor eingeleitet werden, wodurch, indem man dabei die Lösung fortwährend alkalisch und kalt erhält, gar kein Kobalt, sondern nur Nickel, als schwarzes Nickeloxydhydrat gefällt wird. Die Methode der Trennung mittelst Cyankalium wurde von Liebig angegeben.

Zink, Zk = 32,5.

Das Zink, auch Spiauter, Stannum indicum genannt, scheint in seinem natürlich vorkommenden kohlensauren Oxyde, der Cadmia, Galmey, schon den älteren Völkern zur Bereitung von Messing bekannt gewesen zu sein. Der Name Zink wurde von Paracelsus zuerst gebraucht, als das Metall aus China eingeführt wurde. Erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts lernte man in Europa, insbesondere in Schweden, das Metall aus seinen Erzen gewinnen. Gegenwärtig wird namentlich in Schlesien, Belgien und Oestreich viel Zink producirt. §. 521.

Das Zink findet sich nicht metallisch in der Natur; dagegen ziemlich reichlich als Zinkblende (ZkS), als Zinkspath (ZkO, CO_2) und Kieselgalmey, $2(3\,ZkO, SiO_3) + 3\,HO$. Seltener als Zinkvitriol ($ZkO, SO_3 + 7\,HO$), Gahnit (ZkO, MgO, Al_2O_3) u. s. w.

Die Gewinnung des Zinks im Grossen geschieht nach vorgängigem Rösten durch Destillation der Erze mit Kohle. Diese erfolgt in Tiegeln, durch deren Boden eine, bis fast an den Rand des Tiegels einerseits, und durch den Rost und Boden des Ofens bis in ein untergesetztes Gefäss mit Wasser andererseits reichende eiserne oder thönerne Röhre geht (Fig. 71). Dieses Verfahren ist namentlich in Kärnthen und England gebräuchlich, und man heisst es die niedergehende Destillation. — Oder die Darstellung und Destillation erfolgt, wie z. B. in Belgien, in horizontalen Cylindern (seitliche Destillation), während andererseits in Schlesien grosse irdene Muffeln mit aufsteigender Destillation im Gebrauch sind. §. 522.

Fig. 71.



Zinkdestillation.

Das rohe Zink bildet in der Regel körnige, viel Zinkoxyd und andere Stoffe mechanisch beigemengt enthaltende Körner. Es wird daher noch einmal umgeschmolzen und in thönerne Formen gegossen.

Das in den Handel kommende Metall enthält aber in der Regel noch

bis zu 2 p. C. fremde Stoffe, wie Blei, Arsen, Kadmium u. s. w. Theils um es zu reinigen, theils um das Kadmium daraus zu gewinnen, wird es daher in der Regel einer nochmaligen fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Kadmium, als das flüchtigere Metall, in den zuerst übergehenden Portionen enthalten ist. (Vergl. Kadmium.)

Das reinste im Handel vorkommende Zink ist das ostindische.

Zum pharmazeutischen und manchem chemischen Gebrauche muss das Zink in der Regel einem nochmaligen Reinigungsprocesse unterworfen werden, der durch blosse Destillation desselben nicht erreichbar ist. Es handelt sich nämlich in den meisten dieser Fälle darum, dasselbe absolut arsenfrei zu erhalten.

Man hat empfohlen, und es schreibt dieses Verfahren speciell auch die östreichische Pharmakopöe vor, das käufliche Zink in einem Schmelztiegel ½ Stunde lang geschmolzen zu erhalten, und währenddem unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe Schwefelstücke und Hammeltalg darauf abzubrennen, bis der Schwefel keine weitere Schlackenbildung an dem schmelzenden Metall mehr hervorbringe, oder wie die Pharmakopöe will, bis eine Probe des Metalls im Marsh'schen Apparate keine Arsen-Spuren mehr gebe. (Diese letztere Probe der Reinheit möchte aber den Reinigungsprocess höchst umständlich machen und öftere Wiederholungen erfordern.)

Am zweckmässigsten und sichersten ist es für die Darstellung chemisch reinen, arsenfreien metallischen Zinks, sich eines, wie nachher gezeigt werden soll, leicht rein zu erhaltenden, auf nassem Wege bereiteten Zinkoxyds zu bedienen, welches mit Kohle im Schmelztiegel reducirt und schliesslich entweder in Formen, oder in kaltes Wasser gegossen wird.

Reines Zink darf beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure weder Schwefelwasserstoff- noch Arsenwasserstoffgas entwickeln (vergl. S. 179, ferner S. 219—221); es muss sich in überschüssiger Säure vollkommen auflösen; Schwefelwasserstoff darf in der sauren Lösung keinen Niederschlag und Ferrocyankalium nur eine rein weisse Fällung bewirken.

§. 523. Das reine Zink hat eine bläulich-graue Farbe; es ist frisch angebrochen stark glänzend, von blättrig-krystallinischem Gefüge; bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde und brüchig, wird aber etwas über 100° dehnbar, so dass es in Platten gewalzt und zu Draht gezogen werden kann. Ueber 200° C. erhitzt, wird es abermals so spröde, dass es pulverisirt werden kann. — Das spec. Gewicht des geschmolzenen Zinks ist 6,86, das des gewalzten 7,20. An der Luft oxydirt sich das Zink bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und oberflächlich, rasch und durchgreifend dagegen beim Glühen. Alle, selbst verdünnte Mineralsäuren und selbst viele organische Säuren greifen das Zink stark an und lösen es theilweise auf. Es ist daher, da die Zinksalze brechenerregend wirken, der Gebrauch von Zinkgefässen zum Aufbewahren von Speisen und Getränken zu vermeiden. Auch beim Kochen mit kaustischen Alkalien löst sich Zink auf. — Dagegen findet das Zink vermöge seiner geringen Neigung, an der Luft und in reinem Wasser zu oxydiren, vielfache Anwendung zu Zinkgusswaaren, zu Dachbedeckungen, zur Herstellung von Badewannen, zu galvanischen Batterien, ferner zum sogenannten Protegiren des

Eisens (Telegraphendrähte), zu verschiedenen Legirungen und chemischen Präparaten.

Verbindungen des Zinks mit Sauerstoff und Säuren.

Ausser dem wenig gekannten und ziemlich bedeutungslosen grauen Zinksuboxyd, welches als Ueberzug des metallischen Zinks an der Luft, oder beim Glühen des oxalsauren Zinkoxyds bei Abschluss der Luft entsteht, und dem, durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Zinkoxydhydrat sich bildenden weissen Zinkhyperoxyd, ZkO_2, ist es nur eine Oxydationsstufe, die als Salzbasis auftritt, nämlich

das Zinkoxyd, $ZkO = \frac{80{,}26\ Zk}{19{,}74\ O}$, welches auch unter dem Namen §. 524.
$\overline{100{,}00}$

Zinkblumen, Flores Zinci, Nihilum album, Pompholix, Lana philosophica u. s. w. bekannt ist. — Wird metallisches Zink in einem Tiegel unter Zutritt der Luft geschmolzen, so bricht, sobald man die auf der Oberfläche befindliche graue Oxydulschicht hinweggenommen hat, das Zink alsbald in eine glänzende grünlich-gelbe Flamme aus und es erzeugen sich reichliche Mengen von nicht flüchtigem, leichtem, in der Hitze gelblichem, beim Erkalten aber weissem Zinkoxyd, die man mit einem eisernen Spatel fortwährend entfernt, bis alles Zink nach und nach oxydirt ist. Durch Schlämmen mit Wasser wird das erzeugte Oxyd von anhängenden Metalltheilchen u. s. w. gereinigt. Das so gewonnene Präparat war unter obigen Benennungen früher officinell. Jetzt wird nur das auf nassem Wege dargestellte und schliesslich geglühte Präparat angewendet. Dagegen stellt man viel Zinkoxyd unter dem Namen Zinkweiss (Blanc de Zinc) im Grossen dar, indem Zinkdämpfe, die aus grossen, mit Zink gefüllten Muffeln ausströmen, in einem Strome heisser Luft verbrannt, durch den Luftstrom in Condensationskammern geführt, und darin gesammelt werden.

Die Darstellung des Zincum oxydatum, der Flores Zinci der Pharmakopöen, geschieht jetzt stets durch Fällung reinen Zinkvitriols oder reinen salpetersauren Zinkoxyds mit kohlensaurem Natron, Auswaschen und gelindes Glühen des erhaltenen Niederschlags. — Die östreichische und bairische Pharmakopöe schreiben dazu auf 8 Unzen krystallisirten reinen Zinkvitriols 9 Unzen krystallisirtes kohlensaures Natron vor, wovon ersterer in 2 Pfund, letzteres in 4 Pfund destillirten Wassers gelöst, und beide Flüssigkeiten kochend allmählig gemischt werden. — Die preussische Pharmakopöe hat auf 2 Pfund Zinkvitriol, gelöst in 6 Pfund destillirten Wassers, 2½ Pfund kohlensaures Natron, gelöst in 30 Pfund Brunnenwasser, also ein Verhältniss von Zinksalz zu kohlensaurem Natron wie 8 : 10. — Jedenfalls muss das Präparat gut ausgewaschen, also von Schwefelsäure, Natron u. s. w. vollkommen befreit, und nach dem Glühen auch von Kohlensäure frei sein.

Es ist ein weisses, lockeres, geschmackloses Pulver, als Hüttenproduct bisweilen auch krystallisirt, in Wasser ganz unlöslich, dagegen leicht §. 525.

löslich in Säuren und ätzenden Alkalien. Beim schwachen Glühen wird es gelb; beim Erkalten wird es wieder weiss. Beim Glühen mit Kohle oder kohlehaltigen Stoffen wird es reducirt, wodurch dann, wegen der Flüchtigkeit des Metalls, leicht ein Verlust stattfindet. Beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxydul wird es grün, indem sich die unter dem Namen Rinmanns Grün bekannte Verbindung beider Oxyde bildet.

Unter dem Namen Tutia, Ofenbruch und Lapis Calaminaris kommen einige, Zinkoxyd im unreinen Zustande enthaltende Hüttenproducte vor, die als Augenheilmittel in der Volksmedicin in Anwendung sind.

Das im Grossen dargestellte Zinkoxyd dient als weisse Oelfarbe, und hat vor dem Bleiweiss den Vorzug, sich nicht durch Schwefelwasserstoff zu schwärzen.

§. 526. Das Zinkoxydhydrat, ZkO, HO, fällt als weisser gallertiger Niederschlag, wenn lösliche Zinkoxyd-Salze mit einem geringen Ueberschuss von Alkali präcipitirt werden. In grösserem Ueberschuss von Alkali ist es löslich, und krystallisirt dann bisweilen aus dieser Lösung in glänzenden Oktaedern von der Formel ZkO, 2 HO heraus (Bödeker).

Zinkoxyd-Salze.

Die Salze des Zinkoxyds sind farblos, von unangenehmem Metallgeschmack. Sie wirken brechenerregend, und sind in grösseren Dosen giftig. Die wichtigsten derselben sind:

§. 527. 1. Schwefelsaures Zinkoxyd, $ZkO, SO_3 = \frac{\begin{array}{r}50{,}25\ ZkO\\ 49{,}75\ SO_3\end{array}}{100{,}00}$, Zinkvitriol, weisser Vitriol.

Der Zinkvitriol krystallisirt bei niederen Temperaturen mit 7 Aequiv. HO, wovon er 6 Aequiv. bei 100° verliert, in geraden rhombischen Prismen. Das bei 100° nicht entweichende Aequiv. HO ist Halhydratwasser. Ueber + 50° krystallisirt er mit nur 6 Aequiv. monoklinometrisch, und ist dem entsprechenden Magnesia-Salz (vergl. S. 345) isomorph. Eine Verbindung mit 2 HO entsteht, wenn die concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird. — Das schwefelsaure Zinkoxyd ist bei 0° in 2 Theilen, bei 100° in 1 Theil Wasser löslich. — Es bildet mit den schwefelsauren Alkalien und mit der schwefelsauren Magnesia gut krystallisirende Doppelverbindungen, z. B. $ZkO, SO_3 + KaO, SO_3 + 6\ HO$.

Das schwefelsaure Zinkoxyd wird im Grossen durch Rösten und Auslaugen der Zinkblende, im Kleinen durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Indem man die saure Lösung durch Schwefelwasserstoff von Metallen der Gruppen V. und VI. befreit, darauf nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs mit Chlorgas sättigt und mit

etwas frisch gefälltem reinem kohlensaurem Zinkoxyd zur Entfernung von Eisen kocht, dann noch etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt und zur Krystallisation eindampft, erhält man, je nach der Temperatur, die der schwefelsauren Magnesia isomorphen Krystalle mit 7 oder mit 6 Aequiv. HO.

Die Pharmakopöen schreiben die Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff nicht vor. Allein da das käufliche Zink häufig neben Kadmium (auch Spuren von Kupfer enthält, so ist zur Erzielung eines reinen Präparates obige Behandlung vorzuziehen, oder wenigstens an einem kleinen Theile der Lösung zu prüfen, ob die Behandlung mit Schwefelwasserstoff nöthig sei. Dabei muss aber die Lösung noch etwas freie Säure enthalten, indem aus neutraler concentrirter Lösung ein Theil des Zinks als Schwefelzink gefällt würde. — Die nachherige Behandlung mit Chlor (die preuss. Pharm. schreibt Chlorwasser vor) hat zum Zweck, das Eisen und Mangan in Oxyd überzuführen, und als solche fällbar durch kohlensaures Zinkoxyd zu machen. Das kohlensaure Zinkoxyd wirkt in diesem Falle wie kohlensaurer Baryt. Es muss natürlich gut ausgewaschen, d. h. von anhängenden Natron-Verbindungen befreit sein. Die sächsische Pharmakopöe hat diese Reinigung nicht, und lässt das Salz einfach durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure bereiten. Dieses möchte jedoch nur dann räthlich sein, wenn reines Zink angewendet wird.

Reiner Zinkvitriol darf durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Veränderung erfahren; in der neutralen oder ammoniakalischen Flüssigkeit muss Schwefelammonium eine rein weisse Fällung hervorbringen, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit darf weder Kalk, noch Magnesia, noch fixes Alkali nachweisbar sein.

Das Zinkoxyd kann mit Schwefelsäure auch basische Verbindungen bilden, in denen auf 1 Atom Säure 2—3—4, 6 und 7 Aequivalente Zinkoxyd vorhanden sind. Sie sind meistens sehr schwer- oder unlöslich in Wasser.

2. Kohlensaures Zinkoxyd, Zincum carbonicum, $ZkO, CO_2 = \begin{array}{r} 64{,}81\ ZkO \\ 35{,}19\ CO_2 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, kommt natürlich als Zinkspath vor und wird künstlich durch Fällung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit überschüssigem doppelt kohlensaurem Kali oder Ammoniak von der Zusammensetzung $2(ZkO, CO_2) + HO$ bis $3HO$ u. s. w.; oder wasserfrei durch Zersetzung von Chlorzink mit kohlensaurem Kalk oder doppelt kohlensaurem Natron bei $+ 150°$ erhalten. §. 528.

Fällt man eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit neutralen kohlensauren Alkalien, so erhält man stets basisch kohlensaures Zinkoxyd, und zwar je nach der Temperatur, bei der die Fällung und das Trocknen des Niederschlags geschieht, von verschiedener Zusammensetzung. Z. B. $5ZkO, 2CO_2, 3HO = 2(ZkO, CO_2) + 3(ZkO, HO)$ fällt aus concentrirteren kalten Lösungen, während concentrirte kochende, oder verdünnte kalte Lösungen einen Niederschlag von der Zusammensetzung $ZkO, CO_2 + 2(ZkO, HO)$ geben u. s. w.

Alle diese Niederschläge sind gallertartig weiss, unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, löslich in Am-

moniak-Salzen und in freiem Ammoniak, leicht löslich in Säuren. Beim Glühen wird die Kohlensäure ausgetrieben.

Das kohlensaure Zinkoxyd kann mit kohlensauren Alkalien krystallisirte Doppelverbindungen bilden.

§. 529. 3. Salpetersaures Zinkoxyd, ZkO, NO_5, bildet kleine zerfliessliche, selbst in Weingeist lösliche Krystalle, die 7 Aequiv. HO enthalten. Es wird erhalten durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure. Nach Gerhard kann auch ein basisches Salz erhalten werden.

§. 530. 4. Phosphorsaures Zinkoxyd, $2ZkO, HO, PO_5 + 2aq$. Es fällt nieder, wenn neutrale Zinksalzlösungen mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron versetzt werden. Kleine, silberglänzende, in Wasser unlösliche, in kaustischen Alkalien lösliche Blättchen. — Ein Salz von der Zusammensetzung $3ZkO, PO_5 + 6aq$ bildet sich nach Reynoso, wenn saures phosphorsaures Zinkoxyd mit Alkohol versetzt wird. — Das phosphorsaure Zinkoxyd kann sich endlich auch mit Ammoniak verbinden: $2ZkO, AmO, PO_5 + aq$.

Verbindungen des Zinks mit Chlor, Jod, Schwefel u. s. w.

§. 531. Zinkchlorid, $ZkCl = \frac{\begin{array}{r}47{,}84\ Zk\\52{,}16\ Cl\end{array}}{100{,}00}$, Chlorzink, auch Zincum muriaticum, Butyrum Zinci genannt.

Feinzertheiltes Zink in Chlorgas erhitzt, verbrennt zu wasserfreiem Chlorzink. Dasselbe Product entsteht durch Erhitzen von Quecksilberchlorid und Zink, oder von Kochsalz und trocknem schwefelsaurem Zinkoxyd. Auch beim Glühen von Zinkoxyd mit Salmiak bildet sich etwas Chlorzink, was wegen dessen Flüchtigkeit, bei analytischen Untersuchungen nicht ausser Acht zu lassen ist. — Weisse, zerfliessliche, nur schwer krystallisirende, fettartige Masse (Butyrum Zinci), welche bei Erhöhung der Temperatur bis über 100° (Chlorzinkbad) schmilzt und bei der Glühhitze sublimirt, wobei nadelförmige Krystalle entstehen. Löst sich in Wasser und Alkohol, und bildet mit letzterem eine aus 2 Aequiv. ZkCl und 1 Aequiv. Alkohol bestehende, in Nadeln krystallisirende Verbindung. Beim Kochen wandelt überschüssiges Chlorzink den Alkohol unter Wasserentziehung in ölbildendes Gas um. (Vergl. S. 233.)

Beim Auflösen von Zink in Salzsäure oder Königswasser entsteht eine wässrige Chlorzinklösung, die, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, allmählig Salzsäure verliert und in basisches Chlorid, oder sogenanntes Oxychlorid übergeht, in welchem letzteren auf 1 Aequiv. Chlorzink 3—9 Aequiv. Zinkoxyd vorhanden sein können. Aehnliche Oxychloride entstehen auch beim Digeriren der wässrigen Chlorzinklösung mit Zink, oder mit Zinkoxydhydrat, oder mit kohlensaurem Zinkoxyd.

Auch das Zincum chloratum, s. Zincum muriaticum der Pharmakopöen, ist ein solches, jedenfalls veränderlich zusammengesetztes Oxychlorid. Nach der östreichischen und der bairischen Pharmakopöe wird es aus Salzsäure und Zink, nach der preussischen Pharmakopöe aus Salzsäure und kohlensaurem Zinkoxyd bereitet. In allen Fällen wird die filtrirte Lösung in einer Porzellanschale bei mässigem Feuer so weit abgedampft, dass sie beim Erkalten erstarrt, worauf sie rasch pulverisirt und wohl verschlossen aufbewahrt wird. — Weisses, an der Luft zerfliessendes Pulver, löslich in Wasser, Weingeist und selbst in Aether.

Das Chlorzink bildet gleich den Sauerstoffsalzen des Zinks mit anderen Chlormetallen, namentlich aber mit Chlorammonium, Chlorkalium u. s. w., Doppelverbindungen.

Analog wie Chlorzink verhalten sich

Jodzink, ZkJ, und Bromzink, ZkBr, woven das erstere durch §. 532.
Behandeln von Zink mit Jod und Wasser in leicht löslichen Würfeln krystallisirt erhalten werden kann. Auch sie bilden Oxyjodide und Oxybromide, so wie krystallisirbare Doppeljodide und Doppelbromide.

Schwefelzink, ZkS, Zinksulfid, findet sich natürlich als Zink- §. 533.
blende, kann aber künstlich nur schwierig im wasserfreien Zustande erhalten werden. Man will krystallisirtes Schwefelzink als Product mancher Hüttenprocesse gefunden haben. Nach Durocher soll es sich krystallisirt bilden, wenn Zinkdämpfe oder Chlorzinkdämpfe mit Schwefelwasserstoff zusammenkommen, und Senarmont will dasselbe durch Einwirkung von Schwefelkalium-Lösung auf Chlorzink bei einer Temperatur von 175° C. in zugeschmolzenen Glasröhren wasserfrei, als weisses, an der Luft unveränderliches Pulver erhalten haben.

Wasserhaltiges Schwefelzink entsteht als weisser, amorpher Niederschlag, wenn Schwefelwasserstoff in ganz neutrale, oder besser noch alkalische Zinklösungen geleitet wird, oder wenn Zinksalz-Lösungen mit Schwefelammonium versetzt werden. Aus essigsaurem Zinkoxyd ist die Fällung vollständig, selbst bei Anwesenheit freier Essigsäure, und es können daher selbst saure Zinksalz-Lösungen durch Zusatz von überschüssigem essigsaurem Natron mit Schwefelwasserstoff vollständige Fällung erfahren. Der Niederschlag ist leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in reinem Wasser und in freien Alkalien. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, oxydirt sich das Schwefelzink allmählig, und es entweicht Schwefelwasserstoff. Durch Rösten an der Luft und nachheriges starkes Glühen können kleinere Mengen des gefällten Schwefelzinks vollständig in Zinkoxyd übergeführt werden.

Das Zink ist in verschiedenen Legirungen enthalten, z. B. im Mes- §. 534.
sing und Tomback (Kupfer und Zink), im Neusilber oder Argentan (Kupfer, Zink und Nickel) u. s. w.

Analytische Nachweisung, Bestimmung und Trennung des Zinks.

§. 535. 1. Das Zink als Metall ist durch seine oben geschilderten physikalischen Eigenschaften, ferner durch seine leichte Löslichkeit selbst in verdünnten Säuren, an den sogleich zu beschreibenden Reactionen seiner Salze, endlich auch durch seine, unter Wasserstoffentwicklung erfolgende Auflösung in concentrirten kochenden Alkalien, leicht zu erkennen. Auch die Fähigkeit desselben bei hohen Temperaturen unter Zutritt der Luft mit Bildung einer bläulich-grünen Flamme, und unter Entwicklung eines weissen sublimirenden Rauches von Zinkoxyd zu verbrennen, sichert die Diagnose desselben. Dieselbe Erscheinung des weissen, an kalten Körpern sich condensirenden Rauches liefern auch Zinkoxyd-Verbindungen, wenn dieselben mit Soda und Kohle vor dem Löthrohr behandelt werden.

2. Die löslichen Zinkverbindungen geben folgende Reactionen:

a) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus neutralen und alkalischen Lösungen weisses wasserhaltiges Schwefelzink.

b) Kaustisches Kali oder Natron fällen Zinkoxydhydrat als weissen, gallertigen Niederschlag. Ein Ueberschuss derselben löst den Niederschlag wieder auf. Chlorammonium fällt diese alkalische Lösung nicht. (Unterschied von Thonerde.) Beim Kochen ganz verdünnter alkalischer Lösungen scheidet sich Zinkoxydhydrat ab.

c) Ammoniak verhält sich wie Kali und Natron; nur bewirkt dasselbe, wenn die Lösung stark sauer ist, keine Fällung, indem das gebildete Ammoniak-Salz die Fällung von Zinkoxydhydrat verhütet.

d) Kohlensaure Alkalien fällen weisses basisch kohlensaures Zinkoxyd (siehe oben). Ammoniak-Salze hindern diese Fällung, oder lösen sie wieder auf.

e) Phosphorsaures Natron fällt neutrale und ammoniakalische Zinksalz-Lösungen vollständig unter Bildung von phosphorsaurem Zinkoxyd. Der Niederschlag ist in kaustischen Alkalien löslich.

f) Ferrocyankalium gibt weisse, in freien Alkalien lösliche Niederschläge von Ferrocyanzink = Cfy + 2 Zk.

g) Cyankalium fällt weisses Cyanzink. Dasselbe löst sich in überschüssigem Cyankalium und wird aus dieser Lösung weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, wohl aber durch Schwefelkalium gefällt.

h) Kohlensaurer Baryt fällt in der Kälte die Zinksalze nicht.

i) Salpetersaure Kobaltsolution färbt Zinkoxyd, oder dessen trockne Salze beim Glühen intensiv grün.

§. 536. Die quantitative Bestimmung des Zinks geschieht stets in der Form des Zinkoxyds, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung

oben angegeben wurden. Da dasselbe durch Kochen beim Glühen reducirt und in Folge dessen theilweise verflüchtigt werden kann, so ist es am besten, den trocknen Niederschlag vom Filter zu nehmen, letzteres anfangs nur schwach zu verkohlen, dann das kohlehaltige Zinkoxyd des Filters mit Salpetersäure anzufeuchten, und erst nach vorsichtigem Eintrocknen, behufs Verbrennung der Kohle des Papiers, stärker zu glühen. Endlich bringt man die, vom Papier des Filters losgelöste Hauptmasse des Niederschlags hinzu, und glüht das Ganze.

Dieser Bestimmung geht aber in der Regel die Fällung als basisch kohlensaures Zinkoxyd, oder als Schwefelzink voraus. Im ersteren Falle wird die zinkhaltige Flüssigkeit kochend mit kohlensaurem Kali oder Natron versetzt. Im Falle Ammoniak-Salze anwesend sind, müssen diese durch Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Alkali vollständig zersetzt, und das Ammoniak ausgetrieben worden sein, ehe man der vollständigen Fällung des Zinks sicher sein kann.

Wo die Fällung durch kohlensaures Alkali nicht stattfinden kann, fällt man in der Regel das Zink als Schwefelzink, was aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium, aus sauren Lösungen nach Zusatz eines Ueberschusses von essigsaurem Natron durch Schwefelwasserstoff geschehen kann.

Das gefällte, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser möglichst rasch ausgewaschene Schwefelzink kann in kleinen Quantitäten, entweder unmittelbar durch Glühen in Zinkoxyd umgewandelt und gewogen werden, oder bei grösseren Quantitäten löst man es nochmals in Säure, und fällt dann, wie oben, kochend mit kohlensaurem Alkali.

Man hat auch einige maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Zinks in Anwendung gebracht, die jedoch mehr nur ein technisches Interesse darbieten. Es möge daher genügen, die Principien derselben kurz angedeutet zu haben. §. 537.

1. Das Zink wird aus der ammoniakalischen Lösung nach Schwarz mit Schwefelammonium gefällt, rasch ausgewaschen, und das so gewonnene Schwefelzink sammt Filter mit einer schwach sauren Eisenchlorid-Lösung kurze Zeit digerirt. Das Schwefelzink wird dabei zu Chlorzink, das Eisenchlorid zu Eisenchlorür, während Schwefel sich abscheidet. Man bestimmt dann mittelst Chamaeleon-Lösung die Menge des Eisenchlorürs und berechnet daraus die Menge des Schwefelzinks, indem zwei Aequiv. FeCl einem Aequiv. ZkS entsprechen.



$$ZkS + Fe_2Cl_3 = ZkCl + 2\,FeCl + S.$$

2. Nach Schaffner und Barreswil wird die ammoniakalische Zinklösung mit einer Schwefelnatrium-Lösung von bekanntem Gehalte titrirt. Der beginnende Ueberschuss an Schwefelnatrium soll durch zugesetztes Eisenoxydhydrat, welches dadurch in schwarzes Schwefeleisen

umgewandelt wird, erkannt werden. (Empfindlicher für Nachweisung eines Ueberschusses an Schwefelnatrium ist ein mit Bleisolution oder Nitroprussidnatrium [vergl. S. 180] getränktes Papier.)

3. Das von C. Mohr angegebene Verfahren beruht auf der vollständigen Fällbarkeit einer, freie Essigsäure enthaltenden Zinklösung durch Ferridcyankalium. Das gefällte rothgelbe Ferridcyanzink zersetzt sich zu 2 Aequiv. mit ebenfalls 2 Aequiv. Jodkalium in 3 Aequiv. Ferrocyanzink, 2 Aequiv. essigsaures Kali, 1 Aequiv. Ferrocyanwasserstoffsäure und 2 Aequiv. freies Jod. Das frei gewordene Jod wird durch Jodkalium in Lösung gebracht, und die Menge desselben nach S. 160 mittelst unterschwefligsauren Natrons bestimmt. 1 Aequiv. freies Jod entspricht 3 Aequiv. Zink. — Die Prüfung auf etwaigen Ueberschuss an Ferridcyankalium bei Fällung des Zinks in obigem Falle geschieht mittelst eines Eisenoxydul-Salzes. Natürlich darf bei dieser Methode neben Zink kein anderes, durch Ferridcyankalium fällbares Metall, namentlich kein Mangan, zugegen sein.

§. 538. 1. Die Trennung des Zinks von den Alkalien und alkalischen Erden kann durch Schwefelammonium, oder durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung bewirkt werden. In beiden Fällen muss das Auswaschen des Niederschlags möglichst rasch mit schwefelammoniumhaltigem Wasser geschehen. — Dass Baryt und Strontian von Zink auch durch Schwefelsäure getrennt werden können, ist klar. Endlich kann die Trennung auch durch kohlensaures Alkali mit Cyankalium, in welchem letzteren das Zink sich löst, ausgeführt werden.

2. Die Trennung des Zinkoxyds von der Thonerde erfolgt in nicht zu sauren Lösungen:

a) durch kohlensauren Baryt;

b) durch Kochen mit essigsaurem Natron oder essigsaurem Ammoniak;

c) durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron.

In allen 3 Fällen wird die Thonerde niedergeschlagen.

d) Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzte Lösung. — Es fällt Schwefelzink.

e) Durch kohlensaures Natron und Cyankalium im Ueberschuss. — Das anfänglich gefällte Zink löst sich wieder, während Thonerde ungelöst bleibt.

3. Die Trennung des Zinks von Manganoxydul kann bewirkt werden:

a) durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung. — Es fällt nur Zink.

b) Durch Umwandlung des Manganoxyduls in Manganoxyd mittelst Chlor, dann Fällung mit kohlensaurem Baryt.

c) Man fällt das Mangan nach Gibbs*) aus der möglichst neutralisirten Auflösung durch Digeriren mit Bleihyperoxyd, welches frei von Bleioxyd ist. Die Auflösung darf jedoch keine grössere Menge freier Salpetersäure enthalten, weil sonst Uebermangansäure sich bildet. — Einige Tropfen Salpetersäure nach der Digestion zugesetzt, lösen etwa gefällte Spuren von Zink wieder auf. Die Behandlung des Manganniederschlags siehe S. 372. — Aus dem Filtrate wird zuerst nach Zusatz von etwas freier Säure das Blei mittelst Schwefelwasserstoff entfernt, und dann das Zink entweder als Schwefelzink oder als basisch kohlensaures Zinkoxyd niedergeschlagen.

d) Man fällt das Mangan durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsaurem Natron versetzte Lösung, wobei das Mangan als Hyperoxyd sich ausscheidet (Schiel und Fresenius).

4. Die Trennung des Zinks von Eisen wird erzielt:

a) durch Fällung des Eisenoxyds mit kohlensaurem Baryt;

b) durch Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung;

c) durch Kochen der möglichst neutralisirten Lösung von Zinkoxyd und Eisenoxyd mit essigsaurem Ammoniak oder essigsaurem Natron;

d) durch Neutralisation der Lösung beider mit Ammoniak, dann Zusatz von bernsteinsaurem Ammoniak und etwas Salmiak. Es fällt bernsteinsaures Eisenoxyd.

e) Man bestimmt die Gesammtmenge beider Oxyde durch Fällung mit kohlensaurem Alkali, Glühen und Wiegen. Darauf löst man die geglühte Masse in Salzsäure, titrirt das Eisenoxyd mit unterschwefligsaurem Natron (vergl. S. 398) und zieht es von dem Gesammtgewichte ab.

5. Trennung des Zinkoxyds von Kobalt.

a) Man leitet Chlorgas in die Lösung und fällt das entstandene Kobaltoxyd durch kohlensauren Baryt.

b) Man fällt beide Oxyde aus der salzsauren Lösung durch Cyankalium, und löst durch überschüssiges Cyankalium den Niederschlag wieder auf. Man verwandelt hierauf durch Kochen mit überschüssigem Cyankalium bei zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure das Kobalt in Kobaltidcyankalium, indem man bestrebt ist, fortwährend Cyankalium im Ueberschuss zu erhalten. Endlich setzt man Salzsäure im Ueberschuss zu und kocht, bis das anfänglich niedergefallene Kobaltidcyanzink sich wieder gelöst hat, und alle freie Blausäure ausgetrieben ist. Indem

*) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 86. S. 52.

man jetzt überschüssige Kali- oder Natronlauge zusetzt und kocht, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, und Schwefelwasserstoff einleitet, erhält man alles Zink als Schwefelzink im Niederschlag. Das Kobalt bestimmt man dann nach S. 417 (Fresenius und Haidlen).

c) Man fällt das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxydkali nach S. 412, wobei das Zink in Lösung bleibt.

6. Trennung des Zinks von Nickel.

a) Diese geschieht am besten nach Wöhler, indem man die concentrirte Lösung beider mit Kali, dann mit überschüssiger Blausäure versetzt. Dadurch entstehen lösliche Doppelverbindungen. Setzt man jetzt einfach Schwefelkalium hinzu, so fällt nur das Zink als Schwefelzink nieder. Man filtrirt, kocht die Nickelcyanür-Lösung mit Königswasser und fällt dann das Nickel mit Kalihydrat.

b) Oder man erzeugt die Schwefelverbindungen beider Metalle auf trocknem Wege, indem man das trocken gewogene Gemenge beider Oxyde zum Rothglühen erhitzt, und einen Strom Schwefelwasserstoff darüber leitet. Man digerirt nun mit Salzsäure, wobei sich nur Schwefelzink löst, während Schwefelnickel ungelöst bleibt. — Nach derselben Methode kann auch Zink von Kobalt, und Mangan von Kobalt und Nickel getrennt werden.

c) Nach Ullgren kann Zink von Kobalt und Nickel getrennt werden, wenn man das Gemenge der Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas glüht, und den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt. Alles Zink löst sich, da es als Zinkoxyd in der geglühten Masse sich befindet, auf, während Kobalt und Nickel, metallisch geworden, ungelöst bleiben.

d) Man fällt die Oxyde mit Kalihydrat, und behandelt mit überschüssigem Kali. Der grösste Theil des Zinks löst sich wieder auf, ein kleiner Theil bleibt nebst Nickel und etwaigem Kobalt ungelöst. Man wägt daher das Gemenge der Oxyde, mischt dann reinen Zucker zu und glüht längere Zeit sehr heftig. Dadurch wird das Zink reducirt und als solches verflüchtigt, während Nickel und etwaiges Kobalt, ebenfalls reducirt, zurückbleiben. Man löst diese dann in Salpetersäure, fällt abermals mit Kali und wägt nach dem Glühen zum zweitenmal. Die Gewichtsdifferenz soll gleich sein der Menge vorhanden gewesenen Zinkoxyds (Berzelius). Diese Methode kann bei Anwesenheit von Kobalt deshalb keine genauen Resultate geben, weil das Kobalt nicht rein durch Kali gefällt wird. (Vergl. §. 507.)

e) Man versetzt die schwach salzsaure Lösung mit überschüssigem essigsaurem Natron, und dann so lange mit Schwefelwasserstoffwasser, ohne zu erwärmen, als die Lösung noch rein weiss, durch Bildung von Schwefelzink gefällt wird. Erst nach vollständiger Fällung des Zinks

beginnt, und zwar beim Erwärmen, die Fällung von schwarzem Schwefelnickel oder Schwefelkobalt.

Bei weniger genauen, namentlich bei blos qualitativen Trennungen, oder da, wo es sich darum handelt, Kobalt- und Nickelpräparate zinkfrei (oder eisenfrei oder manganfrei) zu erhalten, kann der Niederschlag mit Schwefelammonium einfach mit verdünnter Salzsäure behandelt werden, wodurch alles Zink, nebst Spuren von Kobalt oder Nickel, sich löst, während die Hauptmasse des Kobalts und Nickels ungelöst, aber zinkfrei zurückbleibt.

7. Die Trennung des Zinks von Uranoxyd kann mittelst kohlensauren Baryts geschehen. — Oder durch Kochen der schwach sauren Lösung mit überschüssigem essigsaurem Natron.

Die Trennung sämmtlicher Oxyde dieser Gruppe von Phosphorsäure kann geschehen: a) durch Schmelzen der betreffenden Verbindungen mit kohlensaurem Natron-Kali und Auskochen mit Wasser, welches das gebildete phosphorsaure Alkali nebst dem überschüssigen kohlensauren Alkali löst; oder b) durch Zusatz von Weinsteinsäure zur salzsauren Lösung, dann Uebersättigung mit Ammoniak und Schwefelammonium, wodurch die Metalle als Schwefelverbindungen gefällt werden, während die Phosphorsäure in Lösung bleibt und mit schwefelsaurer Magnesia im Filtrate bestimmt werden kann. §. 539.

Am häufigsten kommt die Trennung des Eisens von der Phosphorsäure vor. Diese kann, ausser nach den beiden vorhergehend beschriebenen Methoden, auch noch auf folgende Weise bewerkstelligt werden:

a) Man reducirt, wenn nöthig, das Eisenoxyd zu Oxydul durch Zusatz von schwefligsaurem Natron, setzt hierauf reines Kalihydrat im Ueberschuss zu, kocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden ist, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser aus. Im Filtrate ist alle Phosphorsäure enthalten (Fresenius).

b) Man bestimmt Eisenoxyd und Phosphorsäure gewichtsanalytisch zusammen, löst hierauf in Salzsäure, verdünnt mit Wasser und bestimmt das Eisen maassanalytisch nach der Methode S. 398, 3. mit unterschwefligsaurem Natron.

c) Man setzt der Auflösung Weinsteinsäure, dann Ammoniak im Ueberschuss und schwefelsaure Magnesia zu und bestimmt so die Phosphorsäure; oder man fällt zuerst aus der Lösung mit Weinsäure, Ammoniak und Schwefelammonium das Eisen, und dann mit schwefelsaurer Magnesia die Phosphorsäure.

d) Nach Arendt und Knop löst man in höchstens 50 C.-C. Salzsäure, fügt zur klaren Lösung Uranchlorür, bis die Farbe einen deutlichen Stich in's Grüne zeigt, und alles Eisenchlorid in Eisenchlorür um-

gewandelt ist. Man setzt jetzt Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction, dann essigsaures Uranoxyd und freie Essigsäure, und im Falle es an Uranoxydul in der Flüssigkeit fehlen sollte, auch noch essigsaures Uranoxydul zu und erhitzt zum Sieden. Der Niederschlag wird durch Decantiren, zuletzt unter Zusatz von Salmiak und Aufkochen ausgewaschen. Der Niederschlag ist nach dem Glühen $2\,Ur_2O_3, PO_5$ und enthält 20,06 p. C. Phosphorsäure.

c) Die Trennung der Phosphorsäure von allen Metallen der IV. Gruppe kann auch in der Form des phosphormolybdänsauren Ammoniaks (vergl. S. 205) geschehen.

§. 540. Die Trennung der Oxyde der IV. Gruppe von Arsen bietet in der Regel keine Schwierigkeiten dar, da Arsen aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt wird, während dieses bei den Metallen der IV. Gruppe nicht der Fall ist. Nur bei der Trennung des Zinks von der Arsensäure ist es nach Wöhler räthlich, die Arsensäure zuerst mittelst schwefliger Säure in arsenige Säure zurückzuführen, indem sonst selbst aus saurer Lösung ein Theil des Zinks mit Schwefelarsenik sich als ZkS, AsS_5 niederschlägt. Man kann sich in solchen Fällen auch vortheilhaft anstatt des Schwefelwasserstoffs des unterschwefligsauren Natrons in warmer saurer Lösung zur Fällung des Arsens bedienen, da dieses nicht eher fällend auf Arsen wirkt, bis alle Arsensäure in arsenige Säure reducirt ist.

Eine andere Trennungsweise ist auch dadurch möglich, dass man mit Ammoniak und überschüssigem Schwefelammonium (oder Schwefelkalium) behandelt, wodurch die Metalle der IV. Gruppe gefällt werden, Arsen aber als Schwefelarsen-Schwefelammonium gelöst bleibt.

Endlich können Verbindungen des Arsens mit anderen Metallen auch durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron, oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel, dann Auskochen mit Wasser getrennt werden. Im ersteren Falle löst sich das Arsen als arsensaures Salz, im letzteren als Schwefelarsen-Schwefelnatrium auf.

Nachweis des Zinks bei Vergiftungen.

§. 541. Bei Vergiftungen mit Zinksalzen tritt in der Regel sogleich heftiges Erbrechen ein, in Folge dessen das Gift grösstentheils entleert wird, so dass der Tod nicht leicht erfolgt. Man wird das Gift dann leicht durch Verdünnung mit Wasser, Filtriren und Anwendung der oben angeführten Reagentien auffinden können.

Sollte jedoch dasselbe in die Substanz der Organe eingegangen, oder die Masse nicht filtrirbar sein, so kann man sich zur Zerstörung der organischen Stoffe des bereits auf S. 217 beschriebenen Verfahrens von Fresenius und v. Babo bedienen. Nachdem die durch Schwefel-

wasserstoff fällbaren Stoffe abfiltrirt sind, wird man die Flüssigkeit mit Ammoniak zu neutralisiren, und dann mit Schwefelammonium zu fällen haben.

Es entsteht ein Niederschlag, der neben den gelöst gewesenen Erdphosphaten und phosphorsaurem Eisenoxyd noch organische Stoffe und das etwa vorhandene Zink als Schwefelzink enthält. Durch Auswaschen mit Essigsäure entfernt man die Erdphosphate, löst den Rückstand in kochender Salpetersäure, fällt mit überschüssigem Kali, erwärmt und filtrirt.

Aus dem Filtrate schlägt man endlich durch Schwefelwasserstoff abermals Schwefelzink nieder, welches geröstet und mit Salzsäure behandelt eine reine Lösung von Zinksalz liefert.

V. Gruppe der Metalle.

Dieselbe ist dadurch charakterisirt, dass die Schwefelverbindungen der in diese Gruppe gehörenden Metalle in verdünnten, kalten Mineralsäuren unlöslich sind, und den Charakter einer Basis haben, daher mit den Schwefelmetallen der Alkalien keine Verbindungen eingehen. — Die hierher gehörenden Metalle werden daher durch Schwefelwasserstoff in sauren, neutralen und alkalischen Flüssigkeiten gefällt, und die entstandenen Niederschläge sind in Schwefelammonium oder Schwefelkalium unlöslich.

Nur das Schwefelquecksilber und in geringem Grade das Schwefelkupfer machen in letzterer Hinsicht eine theilweise Ausnahme, indem ersteres in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, letzteres in Schwefelammonium sich in geringer Menge löst.

Es gehören hierher: das Kadmium, Wismuth, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Palladium, Rhodium, Osmium und Ruthenium.

Kadmium, Cd = 56,0.

Dieses Metall wurde 1817 und 1818 fast gleichzeitig von Stromeyer und Herrmann entdeckt, nachdem der in manchen sauren Zinksalzlösungen durch Schwefelwasserstoff entstehende gelbe Niederschlag früher immer nur für Arsen gehalten worden war. §. 542.

Das Kadmium findet sich nicht sehr verbreitet in der Natur. Meistens kommt es mit Zink zusammen vor, entweder als Oxyd, oder als Schwefelkadmium in der Zinkblende, namentlich in der strahligen Blende von Przibram. Reines Schwefelkadmium kommt in Bishopton in Ren-

frewshire in Schottland als Mineral vor, welches den Namen Greenockit erhalten hat.

§. 543. Da das Kadmium flüchtiger ist als das Zink, so ist es häufig in dem Anflug von Oxyden, welcher sich in den Zinköfen bildet, enthalten, und es kann andererseits aus den Zinkerzen durch fractionirte Destillation, indem man die zuerst übergehenden Parthieen gesondert auffängt, gewonnen werden. Man löst diese Producte in verdünnter Schwefelsäure, und leitet durch die erhaltene saure Auflösung einen Strom Schwefelwasserstoff. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird mit concentrirter Salzsäure gekocht, wobei sich das Schwefelkadmium löst, während etwaiges Schwefelarsen u. s. w. ungelöst bleiben. Die salzsaure Lösung wird nach Entfernung der überschüssigen Säure mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wobei Zink und Kupfer gelöst bleiben, während kohlensaures Kadmiumoxyd niederfällt. Dieses wird sodann geglüht und mit Kohle gemischt in thönernen Retorten der Destillation unterworfen. — Auch durch Einlegen von überschüssigem Zink in die saure Auflösung kadmiumhaltiger Oxyde kann das Kadmium präcipitirt werden; doch ist es in diesem Falle nicht ganz frei von Zink.

§. 544. Das Kadmium wird gewöhnlich in kleine Stängelchen gegossen in den Materialhandel gebracht. Es ist ziemlich weich, und lässt sich, jedoch nicht so gut wie Zinn, schneiden. Frisch angeschnitten, hat es einen zinnweissen Metallglanz. Es läuft nur wenig an der Luft an. Sein spec. Gewicht ist 8,60 bis 8,69. Es schmilzt bei + 320°, verdampft bei etwa 430° und krystallisirt bei langsamer Abkühlung des Dampfes in Oktaedern. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Bildung eines braunen, an kalten Körpern sich condensirenden, und dabei manchmal krystallinische Aggregate bildenden Rauches von Kadmiumoxyd.

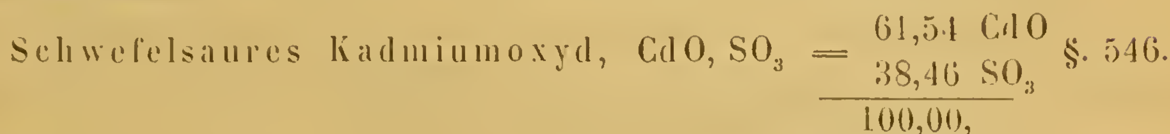
Wasser wird von Kadmium weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur zersetzt, wohl aber unter Mitwirkung von Mineralsäuren, wobei sich Wasserstoff entwickelt und Kadmiumoxydsalze sich bilden. In Salpetersäure löst es sich unter Entwicklung von Stickoxydgas leicht auf, wodurch es sich von dem darin unlöslichen Zinn unterscheidet.

Verbindungen des Kadmiums mit Sauerstoff und Säuren.

§. 545. Kadmiumoxyd: $\begin{array}{r} 87{,}45\ Cd \\ 12{,}55\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, Cadmium oxydatum. Es kann wasserfrei erhalten werden durch Erhitzen von Kadmium in einem Strome von Luft oder Sauerstoff, oder durch Glühen des Hydrats, oder des kohlensauren oder salpetersauren Salzes. — Braungelbes bis dunkelbraunes

Pulver, welches durch Kochen leicht reducirt wird. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Säuren.

Kadmiumoxydhydrat, CdO, HO, fällt weiss nieder, wenn Kadmiumoxydsalze mit ätzendem Kali oder Natron gefällt werden. Nicklès will dasselbe durch Einwirkung von Ammoniak auf Kadmium, welches mit Eisen in Berührung war, krystallisirt erhalten haben. Es zieht an der Luft Kohlensäure an, ist unlöslich in überschüssigem Kali, aber löslich in überschüssigem Ammoniak. Ammoniak-Salze hindern die Fällung durch Kali nicht.


Schwefelsaures Kadmiumoxyd, $CdO, SO_3 = \frac{\begin{matrix} 61{,}54 \; CdO \\ 38{,}46 \; SO_3 \end{matrix}}{100{,}00}$, §. 546.

krystallisirt gewöhnlich mit 3 oder 4 Aequiv. Wasser in monoklinometrischen Krystallen, kann aber auch mit 2½ und bei Säureüberschuss mit 1 Aequiv. und selbst wasserfrei erhalten werden. 1 Theil Wasser löst bei 23° nahezu 0,59 Theile wasserfreien Salzes auf. Es bildet mit den schwefelsauren Alkalien krystallisirbare Doppelsalze. — Man erhält das Salz am besten durch Auflösen von Kadmium in einer Mischung aus verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure. Es ist unter dem Namen Cadmium oxydatum sulfuricum in der Augenheilkunde in Anwendung.

Kohlensaures Kadmiumoxyd fällt als nahezu neutrales Salz §. 547.
nieder, wenn Lösungen des vorigen Salzes mit überschüssigen kohlensauren Alkalien gefällt werden. — Der so erhaltene Niederschlag verliert bei 300° noch keine Kohlensäure, ja selbst beim schwachen Glühen dieselbe nur unvollständig. Der Niederschlag ist in Wasser und fixen kohlensauren Alkalien unlöslich, wenig löslich in kohlensaurem Ammoniak.

Salpetersaures Kadmiumoxyd, $CdO, NO_5, 4\,HO$, wird er- §. 548.
halten durch Auflösen von Kadmium, oder von kohlensaurem Kadmiumoxyd in verdünnter warmer Salpetersäure. Es krystallisirt aus der stark concentrirten wässrigen Lösung in strahlig vereinigten Säulen und Nadeln, ist zerfliesslich und schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser.

Verbindungen des Kadmiums mit Chlor, Jod und Schwefel.

Chlorkadmium: CdCl. Wird Kadmium oder kohlensaures Kad- §. 549.
miumoxyd in Salzsäure gelöst und abgedampft, so erhält man kleine, rechtwinklige, farblose Prismen von der Zusammensetzung CdCl, 2 HO. Werden diese zum Schmelzen erhitzt, so entweicht das Wasser und es hinterbleibt eine perlglänzende, blättrig krystallinische Masse, die bei stärkerem Erhitzen sublimirt, und metallisch glänzende glimmerartige Blättchen von CdCl liefert. Diese verlieren an der Luft ihren Glanz und werden durch Wasseranziehung zu einem weissen Pulver.

Auch das Chlorkadmium bildet mit verschiedenen anderen Chlormetallen, namentlich mit denen der Alkalien und alkalischen Erden, aber auch mit Chlormangan, Chloreisen, Chlorkupfer u. s. w. krystallisirbare Doppelverbindungen (Hauer).

§. 550. Jodkadmium, CdJ, kann sowohl durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente, als auch im wasserhaltigen Zustande durch Digestion von Kadmium mit Jod und Wasser erhalten werden. Es bildet im letzteren Falle grosse 6seitige Tafeln von starkem Glanze, und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. — Auch dieses Jodkadmium bildet gern Doppelhaloidsalze. — Analog verhält sich das Bromkadmium.

§. 551. Schwefelkadmium, $CdS = \begin{array}{r} 77{,}78\ Cd \\ 22{,}22\ S \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, findet sich, wie schon oben gesagt, natürlich als Greenockit, und wird künstlich erhalten durch Fällung der Auflösungen von Kadmiumoxydsalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Auf trocknem Wege kann es durch Glühen von Kadmiumoxyd mit Schwefel erhalten werden.

Es bildet ein lebhaft pomeranzengelbes Pulver, welches beim Glühen erst bräunlich, dann kermesinroth wird, bei anfangender Weissglühhitze schmilzt, nach dem Erkalten in citrongelben glimmerartigen Blättchen erstarrt, und nicht flüchtig ist. Es löst sich in verdünnter Salzsäure selbst beim Kochen kaum auf, leicht dagegen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in concentrirter Salzsäure. Auch in Salpetersäure ist es, und zwar unter Abscheidung von Schwefel, löslich. In geringer Menge soll es nach Wackenroder auch in Ammoniak löslich sein.

Analytische Nachweisung, Bestimmung und Trennung des Kadmiums.

§. 552. Das metallische Kadmium, sein Oxyd und das Oxydhydrat sind durch die oben angeführten Eigenschaften erkennbar. Die Salze desselben sind farblos und geben im festen Zustand mit Soda gemengt und auf der Kohle der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, einen braungelben Beschlag der Kohle, der in Folge der Reduction und Wiederoxydation des Kadmiums entsteht.

Im gelösten Zustande werden die Kadmium-Verbindungen erkannt:

a) durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, welche sowohl in sauren, als auch in neutralen und alkalischen Lösungen gelbes Schwefelkadmium von den oben erwähnten Eigenschaften fällen.

b) Durch kaustisches Kali oder Natron fällt weisses Kadmiumoxydhydrat, unlöslich im Ueberschuss des Alkali's.

c) Ammoniak fällt ebenfalls Oxydhydrat, löst es aber im Ueberschuss zugesetzt wieder auf.

d) Cyankalium fällt Cyankadmium, im Ueberschuss des Cyankaliums löslich.

e) Kohlensaures Natron oder Ammoniak fällen kohlensaures Kadmiumoxyd. Dieses ist in Ammoniak-Salzen nicht löslich, wohl aber in Cyankalium.

f) Kohlensaurer Baryt fällt schon in der Kälte das Kadmium als Oxydhydrat vollständig.

g) Phosphorsaure und oxalsaure Alkalien geben weisse, in Ammoniak lösliche Niederschläge.

h) Metallisches Zink fällt Kadmium in Dendriten oder grauen Flocken.

Die quantitative Bestimmung geschieht entweder als Kadmiumoxyd, oder als Schwefelkadmium. §. 553.

Dass beim Glühen des Oxyds keine kohlehaltige Substanz anwesend sein darf, geht aus dem oben (S. 440) Gesagten hervor. Das Schwefelkadmium verliert schon bei 100° alles Wasser und kann dann trocken gewogen werden. Die Zusammensetzung beider siehe oben. Hätte man das Kadmium als kohlensaures Salz gefällt, so kann durch blosses Glühen nicht alle Kohlensäure ausgetrieben werden. Es ist daher zweckmässig, die geglühte Masse mit etwas Salpetersäure zu netzen und noch einmal zu glühen.

1. Die Trennung des Kadmiums von den sämmtlichen bis jetzt abgehandelten Metallen der Gruppen I. bis IV. kann durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung geschehen, wodurch keines der Metalle der I. bis IV. Gruppe niedergeschlagen wird. — Da jedoch auch das Schwefelkadmium in concentrirterer Salzsäure selbst in der Kälte nicht ganz unlöslich ist, so darf man nicht zu viel freie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure zusetzen, oder man muss mit vielem Wasser verdünnen. Ist die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so filtrirt man das niedergefallene Schwefelkadmium ab, und prüft das Filtrat unter Zusatz von frischem Schwefelwasserstoffwasser, ob keine neue Fällung mehr entsteht. §. 554.

Dasselbe Verfahren ist namentlich auch bei der Fällung von Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber und Silber, so wie überhaupt bei allen Ausfällungen von Schwefelmetallen, in Anwendung zu bringen.

Da das Zinkoxyd nur aus einer stark salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, das Kadmium aber unter diesen Verhältnissen nur unvollständig niedergeschlagen werden kann, so haben Aubel und Ramdohr eine andere Trennungsmethode beider Metalle in Vorschlag gebracht. Man versetzt nämlich die möglichst neutrale Lösung

beider Metalle mit einer hinreichenden Menge von Weinsteinsäure, dann mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction, verdünnt mit viel Wasser und kocht einige Stunden lang. Dabei fällt alles Kadmium als Oxydhydrat nieder, während das Zink vollständig in Lösung bleibt.

2. Unter den nicht metallischen Elementen können es hauptsächlich noch zwei sein, von denen Kadmium getrennt werden muss. Sie sind: Arsenik und Selen, seltener Tellur. Von diesen kann das Kadmium nicht getrennt werden durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, wohl aber dadurch, dass die niedergefallenen Schwefel-Verbindungen mit Ammoniak oder Schwefelammonium digerirt werden. Schwefelarsen, Schwefelselen und Schwefeltellur lösen sich dabei leicht und vollständig auf, während Schwefelkadmium ungelöst bleibt.

Ist Arsensäure neben Kadmium in Lösung enthalten, so werden die Fällungen durch Alkalien stets arsensaures Kadmiumoxyd enthalten.

Auf die Anwesenheit des Arsens ist daher namentlich im kohlensauren Kadmiumoxyd und im Kadmiumoxydhydrat Rücksicht zu nehmen.

Wismuth, Bi = 208.

§. 555. Das Wismuth, Bismuthum, Marcasita, gehört zu den schon längere Zeit bekannten Metallen. Bereits Agricola 1529 erwähnt desselben als eines eigenthümlichen Metalles.

Es kommt in der Natur nicht sehr verbreitet vor, und zwar meistens auf Gängen im Urgebirge. Es findet sich als gediegen Wismuth (Erzgebirge, Schwarzwald, Steiermark, Skandinavien, Bieber in Hessen), ferner als Wismuthglanz (BiS_3), Wismuthocker (BiO_3), Eulytin (SiO_3, BiO_3, PO_5, Fe_2O_3 u. s. w.), Tetradymit (Bi, Te, S).

§. 556. Die Darstellung des gediegen Wismuths im Grossen geschieht gewöhnlich dadurch, dass man das Erz in geneigten Röhren erhitzt, wo dann das Metall von dem Gestein abfliesst (aussaigert), und in eisernen, mit Kohlenpulver versehenen Schalen aufgefangen wird. Schwefelhaltige Erze werden vor dem Aussaigern geröstet und mit Kohle gemengt.

Um es zu reinigen, wird es entweder nach der östreichischen Pharmakopöe mit Salpeter, oder nach der preussischen Pharmakopöe mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und Schwefel umgeschmolzen. Besser noch ist es, dasselbe in concentrirter Salpetersäure zu lösen, die erhaltene Lösung in Wasser zu schütten und den entstehenden weissen Niederschlag des basisch salpetersauren Wismuthoxyds mit Kohle oder schwarzem Fluss zu schmelzen.

Das Wismuth hat eine röthlich zinnweisse Farbe, ist metallglänzend, §. 557.
mässig hart, und so spröde, dass es sich pulverisiren lässt. Es krystallisirt in stumpfen Rhomboedern (Rose), die früher stets für Würfel gehalten wurden, läuft an der Luft bläulich an, und besitzt ein spec. Gewicht von 9,8 bis 9,9. — Es schmilzt bei + 265—270° und erstarrt, unter Ausdehnung, bei 242°. Bei schwacher Weissglühhitze siedet es und sublimirt in Blättchen, oder verbrennt bei Luftzutritt mit bläulicher Flamme, indem es dann an kalten Körpern als gelber Beschlag (Flores Bismuthi) sich anlegt. Es löst sich leicht und schon in der Kälte in Salpetersäure, kaum in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure.

Vermöge seiner leichten Schmelzbarkeit, die es auch mehreren Legirungen überträgt, findet das Wismuth manchfache Anwendung, z. B. zur Darstellung leicht flüssiger, selbst unter 100° schon schmelzender Metallgemische. Rose's Legirung aus 2 Wismuth, 1 Blei und 1 Zinn schmilzt schon bei + 94° C.

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff und Säuren.

1. Das noch wenig gekannte Wismuthoxydul, BiO_2, wird nach §. 558.
Schneider am besten durch Zusammenmischen der Lösungen gleicher Aequivalente Wismuthoxyd und Zinnchlorür in Salzsäure, Eingiessen beider in eine mässig concentrirte Kalilösung und Behandlung des aus Zinnsäure und Wismuthoxydul bestehenden Niederschlags mit concentrirter Kalilauge erhalten. — Es ist im Hydratzustande ein graulich schwarzes schweres Pulver, welches keinen metallischen Strich gibt und mit starken Säuren zusammenkommend sich in Wismuthmetall und in Oxyd zerlegt. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, oxydirt es sich ziemlich rasch zu weissem Oxydhydrat, während es nach dem Trocknen beständiger ist. In einem Kohlensäurestrome lässt es sich ohne Zersetzung glühen; an der Luft erhitzt, verglimmt es zu Oxyd.

2. Wismuthoxyd, $BiO_3 = \frac{89{,}66 \text{ Bi} \quad 10{,}34 \text{ O}}{100{,}00}$. — Es bildet sich, wie §. 559.
schon oben gesagt wurde, beim Verbrennen von Wismuth an der Luft, kann aber auch durch Glühen des Hydrats oder des salpetersauren Salzes dargestellt werden. Es wird wasserfrei erhalten, wenn Wismuthoxydhydrat mit Alkalien geschmolzen, oder auch nur gekocht wird.

Es ist ein gelbes, beim Erhitzen sich dunkler, selbst bis braun färbendes Pulver, welches bei starker Rothglühhitze schmilzt und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. — Es verbindet sich mit Wasser zu

Wismuthoxydhydrat, BiO_3, HO, welches als weisser Nieder-

schlag zu Boden fällt, wenn Wismuthoxydsalze mit kaustischen Alkalien zersetzt werden.

Wismuthoxydsalze.

§. 560. Die allgemeine Formel der neutralen Wismuthoxydsalze ist: $BiO_3 + 3$ Aequiv. Säure. Durch Zumischung von Wasser zersetzen sie sich, sowohl wenn sie fest, als auch wenn sie gelöst sind, in unlösliche basische und lösliche saure Salze. Sie können daher im löslichen Zustande nur existiren, wenn sie theilweise oder ganz als saure Salze vorhanden sind. Das wichtigste dieser Salze ist:

§. 561. das salpetersaure Wismuthoxyd: $BiO_3, 3NO_5 + 10HO$ im krystallisirten Zustande. Es wird durch Auflösen des Wismuths in verdünnter Salpetersäure, und durch Concentration der so erhaltenen Auflösung dargestellt. Das neutrale Salz krystallisirt dabei in grossen, wasserhellen Krystallen des klinorrhombischen Systems. Mit Wasser zusammenkommend, bildet dasselbe eine Reihe basischer Verbindungen (wahrscheinlich zum Theil intermediärer Natur), die je nach der Menge und Temperatur des Wassers verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Ein der Zusammensetzung $BiO_3, NO_5 + HO$ ziemlich nahekommendes Präparat ist das als Arzneimittel angewendete basisch salpetersaure Wismuthoxyd, was auch unter den Benennungen: Magisterium Bismuthi, Schminkweiss, Bismuthum nitricum praecipitatum u. s. w. bekannt ist.

Nach der preussischen Pharmakopöe werden 4 Unzen des krystallisirten neutralen Salzes mit 16 Unzen destillirten Wassers zerrieben, und in 7 Pfund heissen destillirten Wassers eingeschüttet, um den Niederschlag des basischen Salzes zu erhalten.

Nach der bairischen Pharmakopöe werden 4 Unzen des krystallisirten Salzes mit 1 Pfund destillirten Wassers zerrieben, dem zuvor 2½ Unzen Aetzammoniak zugesetzt worden sind. Der erhaltene Brei wird bei 40—50° digerirt, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, und hierauf noch mit 16 Unzen destillirten Wassers gewaschen.

Nach der sächsischen Pharmakopöe wird 1 Unze des krystallisirten neutralen Salzes mit 30 Unzen destillirten Wassers zerrieben, und der Niederschlag vollständig ausgewaschen.

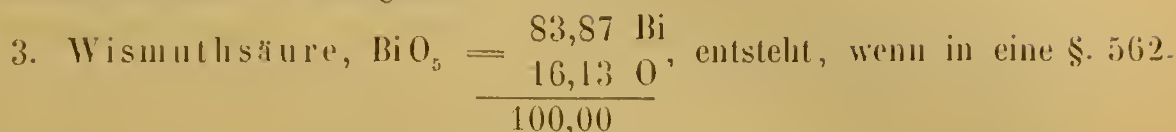
Die östreichische Pharmakopöe lässt endlich das Präparat nicht aus dem krystallisirten Salze, sondern direct aus dem, durch Schmelzen mit Salpeter gereinigten Metall darstellen. In 4½ Unzen reiner concentrirter Salpetersäure werden 2 Unzen Wismuth unter gelinder Erwärmung gelöst, die erhaltene Lösung mit 12 Pfund destillirten Wassers gemischt und der erhaltene Niederschlag ausgewaschen.

Es ist klar, dass nach diesen verschiedenen Verfahren auch ein verschieden zusammengesetztes Präparat erhalten werden müsse, und dass das der bairischen Pharmakopöe jedenfalls das basischste Salz ist.

Das Präparat muss frei von Chlor, Schwefelsäure und Arsen sein. Die Prüfung auf diese Stoffe ergibt sich aus dem bei denselben mitgetheilten analytischen Verfahren.

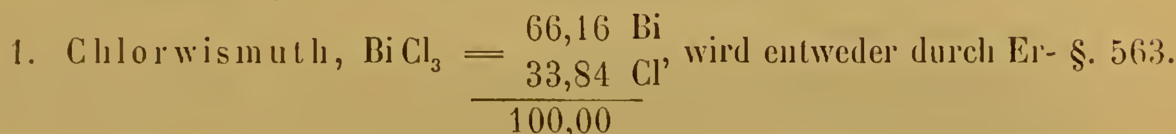
Es ist ein blendend weisses krystallinisches Pulver, löslich in Salpetersäure oder Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff sich braun färbend.

Von den übrigen Verbindungen des Wismuthoxyds mit Säuren ist keine von besonderer Wichtigkeit.



3. Wismuthsäure, $BiO_5 = \frac{\begin{array}{r}83{,}87\ Bi\\16{,}13\ O\end{array}}{100{,}00}$, entsteht, wenn in eine §. 562.
siedende concentrirte Lösung von Aetzkali, in welcher Wismuthoxydhydrat suspendirt ist, Chlorgas geleitet wird. Es bildet sich hierbei ein rother Niederschlag, der mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und dann getrocknet wird. — Das dunkelbraune schwere Pulver verliert beim Glühen, gleichwie beim Behandeln mit Säuren, Sauerstoff, und wird zu Wismuthoxyd. Die Wismuthsäure verbindet sich mit Kali und mit Wismuthoxyd. Mit letzterem sogar in mehreren Verhältnissen, indem sie damit theils grüne, theils rothbraune Verbindungen bildet.

Verbindungen des Wismuths mit Chlor, Jod, Schwefel.



1. Chlorwismuth, $BiCl_3 = \frac{\begin{array}{r}66{,}16\ Bi\\33{,}84\ Cl\end{array}}{100{,}00}$, wird entweder durch Er- §. 563.
hitzen von Wismuth in trocknem Chlorgas, oder durch Destillation von Wismuth mit Quecksilberchlorid erhalten.

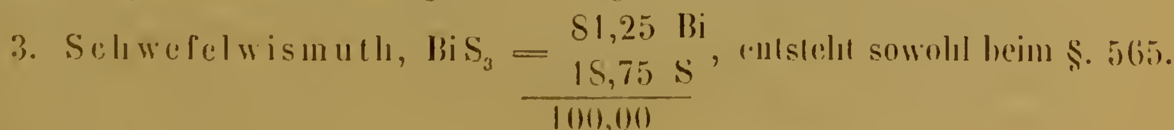


$$3\ HgCl + Bi = BiCl_3 + 3\ Hg.$$

Grauweisse, nicht krystallinische, bei höherer Temperatur schmelzende und später destillirende Masse (Wismuthbutter). Zersetzt sich mit Wasser in Wismuthoxychlorid und salzsaures Wismuthoxyd. — Letzteres wird auch erhalten beim Abdampfen der salzsauren Lösung des Wismuthoxyds, und schiesst in wasserhellen Säulen an, die sich mit Wasser zersetzen.

Wismuthoxychlorid, basisches Chlorwismuth, $BiO_2Cl + HO$, fällt als weisses Pulver, wenn eine Auflösung des Metalls in Königswasser, oder des Oxyds in Salzsäure mit Wasser gemischt wird; oder wenn die Auflösung des salpetersauren Wismuthoxyds mit verdünnter Kochsalzlösung versetzt wird. Bildet weisse Krystallschuppen von Perlglanz, die beim Glühen ohne Zersetzung schmelzen.

2. Jodwismuth, BiJ_3, erhält man nach Schneider durch Er- §. 564.
hitzen eines innigen Gemenges von 1 Aequiv. (32 Thl.) Schwefelwismuth mit 3 Aequiv. (47,5 Theilen) Jod in einem geräumigen Glaskolben. Beim Erwärmen schmilzt die Masse, es entwickeln sich Dämpfe von rothbrauner Farbe, und an den kälteren Theilen des Gefässes verdichtet sich das Jodwismuth in glänzenden schwarzgrauen hexagonalen Tafeln.



3. Schwefelwismuth, $BiS_3 = \frac{\begin{array}{r}81{,}25\ Bi\\18{,}75\ S\end{array}}{100{,}00}$, entsteht sowohl beim §. 565.

Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth, wobei es eine metallglänzende bleigraue blättrige Masse bildet, als auch beim Fällen von Wismuthoxydsalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Im letzteren Falle ist es ein braunschwarzer Niederschlag, der unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, aber löslich in kochender Salpetersäure ist. Es verändert sich weder beim Liegen an der Luft, noch beim Trocknen bei 100° C.

Ein Schwefelwismuth von der Formel $BiS_2 + 2HO$ soll nach Schneider erhalten werden, wenn weinsaures Wismuthoxyd in Aetzkali gelöst, mit luftfreiem Wasser verdünnt, mit einer kalischen Lösung von 2 Grmm. krystallisirtem Zinnchlorür versetzt, und in die durch Wismuthoxydul braun gefärbte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet wird. Es ist nach dem Trocknen ein schwarzes glanzloses Pulver, welches durch Drücken Metallglanz annimmt, mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt, während Wismuthchlorid sich löst und metallisches Wismuth sich abscheidet.

Man glaubte früher auch auf trocknem Wege durch unmittelbare Vereinigung der Elemente ein, in Prismen krystallisirtes Schwefelwismuth nach der Formel BiS_2 dargestellt zu haben; dasselbe hat sich aber als ein Gemenge von BiS_3 und Bi erwiesen.

Analytisches Verhalten, Bestimmung und Trennung des Wismuths.

§. 566. Die Charakteristik des metallischen Wismuths, des Wismuthoxyds, des Hydrats, der Wismuthsäure und des basisch salpetersauren Salzes ist bereits zum Theil in dem oben darüber Mitgetheilten enthalten. Ausser diesem dienen zur Erkennung des Wismuths noch folgende Reactionen:

a) die Fällbarkeit der nicht zu sauren Wismuthlösungen durch Wasser, wodurch weisse Niederschläge oder milchige Trübungen, durch das Entstehen basischer Verbindungen, bewirkt werden.

b) Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium bewirken braunschwarze Niederschläge von Schwefelwismuth.

c) Kaustische Alkalien fällen weisses Wismuthoxydhydrat.

d) Chromsaures Kali fällt gelbes chromsaures Wismuthoxyd, welches in Salpetersäure löslich, in Kalihydrat unlöslich ist. (Unterschied von Blei.)

e) Alle Wismuthverbindungen geben, mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohr behandelt, sprödes Metall und gelben Beschlag.

§. 567. Die quantitative Bestimmung des Wismuths kann geschehen als reines Wismuthoxyd, als chromsaures Wismuthoxyd und als Schwefelwismuth. — Die erste und letzte dieser Verbindungen sind bereits oben beschrieben. Manchmal wird aus den Auflösungen zuerst kohlensaures Wismuthoxyd durch Fällung mit kohlensaurem Kali oder

Ammoniak, Erwärmen und Filtriren erhalten. Beim Glühen geht das kohlensaure Salz in reines Wismuthoxyd über und wird als solches gewogen. Bei der Fällung des chromsauren Wismuthoxyds darf kein Ueberschuss von freier Säure zugegen sein. Es lässt sich bei 112° C. trocknen und enthält dann 69,59 Wismuthoxyd und 30,41 Chromsäure (BiO_3, $2\,CrO_3$). Man hat bei der Fällung zu sorgen, dass chromsaures Kali in genügender Menge vorhanden sei, damit sich kein basischeres Salz niederschlage. Man giesst deshalb die Wismuthlösung in die warme Lösung des chromsauren Kali's.

Die Wägung als Schwefelwismuth kann nur dann stattfinden, wenn man sicher ist, dass kein freier Schwefel mit in dem Niederschlag enthalten sei.

Die Trennung des Wismuths von den Metallen der I. bis IV. Gruppe geschieht durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung. — Vom Kadmiumoxyd trennt man das Wismuth durch Zusatz von kohlensaurem Natron, dann Cyankalium im Ueberschuss. Das kohlensaure Wismuthoxyd bleibt ungelöst. — Oder man fällt das Wismuth als chromsaures Salz, und nachdem dasselbe abfiltrirt ist, das Kadmium durch kohlensaures Natron, oder, im Falle kein anderes Metall dieser Gruppe zugegen ist, durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung. — Vom Arsen trennt man das Wismuth durch Behandlung der gefällten Schwefelmetalle mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali, oder mit Schwefelammonium. §. 568.

Kupfer, Cu = 31,7.

Der Name Kupfer, Cuprum, soll von der Insel Cypern abgeleitet sein, auf welcher schon in den ältesten Zeiten Kupfererze gefunden und verarbeitet wurden. §. 569.

Das Kupfer findet sich in der Natur hauptsächlich in folgenden Formen und Verbindungen vor: Metallisches Kupfer; Rothkupfererz (Cu_2O); Kupferschwärze (CuO); Malachit ($CuO, CO_2 + CuO, HO$); Kupferlasur ($2[CuO, CO_2] + CuO, HO$); Kupfervitriol ($CuO, SO_3 + 5\,HO$); Libethenit ($4\,CuO, PO_5 + HO$); Phosphorochalcit ($2\,[5\,CuO, PO_5] + 5\,HO$); Olivenit ($4\,CuO, AsO_5, PO_5 + HO$); Dioptas ($3\,CuO, 2\,SiO_3 + 3\,HO$); Atakamit ($CuCl + 3\,CuO, HO$); Kupferindig ($CuS$); Kupferglanz ($Cu_2S$). Die Verbindung Cu_2S ist ferner ein Bestandtheil der Fahlerze, und in denselben neben Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelsilber, Schwefelquecksilber, Schwefelarsen oder Schwefelantimon vorhanden. Die allgemeine Formel derselben ist:

$4 MS, MS_3 + 2 M_2S, MS_3$. [M = 1 Aequiv. Cu, Ag, Fe, Zk oder Hg, und MS_3 = 1 Aequiv. Schwefelarsen oder Schwefelantimon, AsS_3 oder SbS_3.] — Endlich findet sich das Kupfer sehr häufig als Kupferkies ($Cu_2S + Fe_2S_3$) und als Buntkupfererz ($5 Cu_2S + Fe_2S_3$).

Spuren desselben finden sich fast constant im Darmkanal und in der Leber, nach Odling und Dupré auch in der Niere, im Mehl, Stroh, Heu, Fleisch, in Eiern, im Käse u. s. w., und endlich hat man Spuren von Kupfer in vielen, namentlich eisenhaltigen Mineralwässern gefunden.

§. 570. Die Gewinnung des Kupfers im Grossen ist verschieden, je nach den Erzen. a) Aus den reinen Oxyden und den kohlensauren Verbindungen kann das Kupfer einfach durch Kohle reducirt werden. b) Aus Kupfervitriol enthaltenden Wässern wird dasselbe durch hineingelegtes metallisches Eisen präcipitirt (Cämentkupfer). c) Das meiste Kupfer wird aber aus den Verbindungen des Kupfers mit Schwefel und Schwefeleisen, d. h. aus dem Kupferkies und Buntkupfererz gewonnen, da diese die häufigsten Erze sind. Zu diesem Behufe werden die Erze geröstet, wodurch ein Theil des Schwefels und etwaiger Arsenik entfernt werden, und das Eisen sich theilweise oxydirt. Das geröstete Erz wird hierauf mit Quarz- oder Kalk-Zuschlag, je nach der Natur der Gangart, zusammengeschmolzen. Dabei geht ein Theil des Eisens als kieselsaures Eisenoxydul in die Schlacke über, und unter derselben sammelt sich im geschmolzenen Zustande der sogenannte Kupferstein oder Rohstein an, d. h. ein kupferreicheres und eisenärmeres, Schwefel noch reichlich enthaltendes Gemenge. — Der Rohstein wird nun zerschlagen und wiederholten Röstprocessen unterworfen, wobei der Schwefel grösstentheils entfernt, das Eisen aber oxydirt wird. Indem man den so gerösteten Kupferstein abermals mit Quarz und Kohle niederschmilzt, erhält man wiederum kieselsaures Eisenoxydul als Schlacke, und einen kupferreichen Regulus, der neben 90 – 94 p. C. Kupfer noch etwas Eisen, Blei, Arsen u. s. w. enthalten kann, und Schwarzkupfer genannt wird. — Um diese letzteren Verunreinigungen grösstentheils zu entfernen, wird das Schwarzkupfer gaar gemacht, d. h. auf einem offenen Herde, bei Luftzutritt geschmolzen, wobei die fremden Metalle u. s. w. allmählig oxydirt, und als Gaarschlacke entfernt werden. Das gereinigte geschmolzene Kupfer sammelt sich hierbei in runden Gruben, in denen es erstarrt, und dabei schliesslich das Rosetten- oder Scheibenkupfer bildet. Es ist auch in diesem Zustande noch nicht vollkommen rein, sondern enthält noch 1—2 p. C. anderer Metalle, so wie Arsen, Kohle und Kupferoxydul, wodurch es entweder warm- oder kaltbrüchig ist. Es wird daher meistens noch einmal mit Kohle umgeschmolzen, um es hammergaar zu machen.

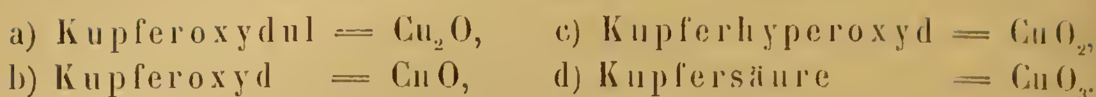
Chemisch reines Kupfer schlägt man am besten aus reinen §. 571.
Lösungen mittelst des galvanischen Stromes nieder. Es scheidet sich hierbei an der Kathode in zusammenhängendem Zustande ab (Galvanoplastik). Oder man reducirt reines Kupferoxyd durch Glühen in Wasserstoffgas; oder glüht oxalsaures Kupferoxyd bei Abschluss der Luft.

Das Kupfer kann unter Umständen krystallisirt erhalten werden, §. 572.
und zwar durch Schmelzen in Würfeln, und auf galvanischem Wege in Oktaedern. — Es ist von allen Metallen durch seine rothe Farbe unterschieden. Es ist ziemlich hart und elastisch, klingend, dehnbar, leitet die Elektricität gut, hat ein spec. Gewicht von 8,91 bis 8,95. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1200°; es absorbirt im geschmolzenen Zustande Sauerstoff, den es beim Erkalten, wobei es sich ausdehnt, unter Spratzen wieder verliert. Im Knallgasgebläse kann es zum Kochen kommen. An trockner Luft oxydirt sich das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in feuchter Luft läuft es zuerst schwarzgrau an und bildet endlich auf seiner Oberfläche blaugrünes basisches kohlensaures Salz (Aerugo nobilis). Die Bildung dieses, im gewöhnlichen Leben auch Grünspahn genannten Ueberzugs, wird begünstigt durch Benetzung des Kupfers mit sauren, alkalischen und salinischen Flüssigkeiten. Es oxydirt sich leicht beim Erhitzen an der Luft zu einem Gemenge von Oxydul und Oxyd, genannt Kupferhammerschlag. — In kochender Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ist das Kupfer fast unlöslich. Es löst sich aber in kochender concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure, und in verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas auf.

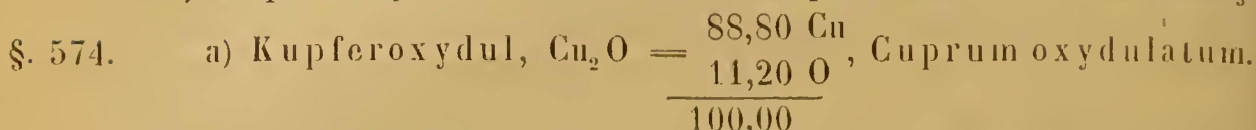
Das Kupfer findet vielfache Verwendung sowohl für sich, als in §. 573.
seinen Verbindungen und Legirungen, unter denen z. B. die aus 2 Kupfer mit 1 Zink das Messing, die aus 84,5 Th. Kupfer und 15,5 Th. Zink das Tomback, die aus 7 Th. Kupfer, 3 Th. Messing und 1,5 Th. Zinn das Mannheimer Gold, eine Legirung aus Kupfer und Arsenik das Weisskupfer darstellt. Kupfer, Nickel und Zink bilden endlich noch das chinesische Packfong, und Neusilber oder Argentan. Letztere Legirung, meistens aus 10 Theilen Kupfer, 6 Thl. Zink und 4 Thl. Nickel zusammengesetzt, kann, wenn das Nickel nicht ganz rein war, auch arsenhaltig sein. Chinasilber ist galvanisch versilbertes, etwa 2% Ag enthaltendes Argentan.

Kupfer und Zinn bilden Bronze, Kanonenmetall und Glockenspeise.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.



a) Kupferoxydul = Cu_2O, c) Kupferhyperoxyd = CuO_2,
b) Kupferoxyd = CuO, d) Kupfersäure = CuO_3.



§. 574. a) Kupferoxydul, $Cu_2O = \begin{array}{r} 88{,}80\ Cu \\ 11{,}20\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, Cuprum oxydulatum.

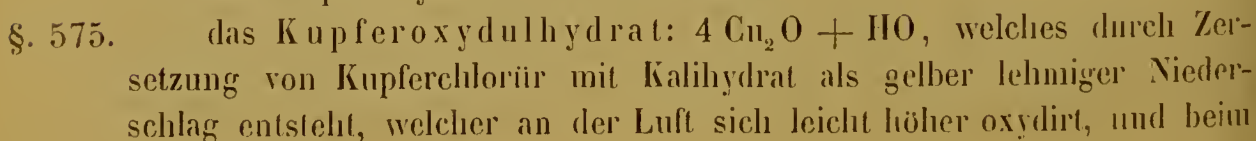
Es findet sich natürlich, in regulären Oktaedern krystallisirt, als Rothkupfererz, und bildet sich künstlich durch unvollständige Oxydation von metallischem Kupfer z. B. beim Glühen desselben unter Luftzutritt; ferner durch Glühen von Kupferoxyd mit fein zertheiltem metallischem Kupfer; endlich durch Reduction von Kupferoxydhydrat mittelst kaustischer Alkalien und Zucker, arseniger Säure u. s. w.

Zur Darstellung von reinem Kupferoxydul glüht man entweder Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron, oder ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd, Kupferfeile und kohlensaurem Natron, und zieht in beiden Fällen das entstandene Natronsalz mit Wasser aus. Auf nassem Wege kann es auch erhalten werden, indem man essigsaures Kupferoxyd mit Zucker, oder schwefelsaures Kupferoxyd mit Zucker und überschüssigem kaustischem Natron kocht.

Das Kupferoxydul ist ein rothes Pulver, welches sich, wenn rein, an der Luft nicht verändert und in der Rothglühhitze schmilzt. An der Luft erhitzt, geht es rasch in Kupferoxyd über. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen es in metallisches Kupfer und Kupferoxyd, welches letztere sich dann in der Säure löst. Concentrirte Salzsäure löst dasselbe ohne Zersetzung zu wasserhaltigem Kupferchlorür. In wässrigem Ammoniak löst sich das Kupferoxydul ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit, die jedoch in Berührung mit der Luft äusserst rasch Sauerstoff absorbirt und sich blau färbt (vergl. §. 154). Die blaue Färbung, von gebildetem, in Ammoniak ebenfalls leicht löslichem Kupferoxyd herrührend, kann durch Hineinlegen von metallischem Kupfer in die, vor weiterem Zutritt der Luft geschützte Flüssigkeit, wieder vernichtet und die Flüssigkeit abermals farblos gemacht werden.

Das Kupferoxydul färbt Glasflüsse intensiv roth (Rubinglas, Ueberfangglas). Es dient ferner zum Bronziren kupferner Gefässe und Geräthe, wobei die Oxydulschichte in der Regel durch Ueberziehen und Glühen mit Eisenoxyd gebildet und das entstandene Eisenoxyduloxyd durch Abspülen mit Wasser entfernt wird.

Das Kupferoxydul bildet mit Wasser:



§. 575. das Kupferoxydulhydrat: $4\,Cu_2O + HO$, welches durch Zersetzung von Kupferchlorür mit Kalihydrat als gelber lehmiger Niederschlag entsteht, welcher an der Luft sich leicht höher oxydirt, und beim

Kochen mit überschüssigem Kalihydrat unter Wasserverlust sich theilweise in rothes Kupferoxydul umwandelt. Das Kupferoxydulhydrat löst sich nach Fremy in allen, selbst den schwächsten Säuren unter Bildung von Oxydul-Salzen, während es als reines Oxydul nach Verlust seines Wassers, welcher sehr leicht erfolgt, seine basischen Eigenschaften fast vollständig verliert, und durch Berührung mit Säuren in Oxydsalz und Metall zerfällt.

Die Kupferoxydulsalze absorbiren Sauerstoff, sind daher sehr leicht zersetzbar, und noch wenig gekannt.

b) Kupferoxyd, Cuprum oxydatum, CuO = 79,85 Cu / 20,15 O / 100,00. §. 576.

Das Kupferoxyd entsteht sowohl beim Glühen von fein zertheiltem Kupfer, als auch von Kupferoxydul bei Zutritt der Luft. Es bildet sich bei der Einwirkung von Säuren, selbst Kohlensäure und Luft auf metallisches Kupfer (Aerugo nobilis), bei der Behandlung von metallischem Kupfer mit Salpetersäure oder kochender concentrirter Schwefelsäure, wobei es sich natürlich mit einem Antheil der unzersetzten Säuren zu Kupfersalzen verbindet.

Dargestellt wird es durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Kupferoxyd.

Es stellt ein schweres, schwarzes, je nach der Glühtemperatur mehr oder minder feines Pulver dar, ist in Wasser ganz unlöslich, aber ziemlich hygroskopisch. Beim Glühen gibt es leicht sowohl an freien Wasserstoff oder Kohlenstoff, als auch an beide, in organischen Combinationen enthaltene Elemente, Sauerstoff ab, wodurch Wasser und Kohlensäure gebildet werden. (Organische Elementaranalyse.) Es färbt Glasflüsse grün, und dient daher in der Glasmalerei und zur Darstellung grüner Glaswaaren. In Ammoniak löst es sich zu einer tief lasurblauen, Seide, Baumwolle u. s. w. auflösenden Flüssigkeit. Dieselbe war früher unter dem Namen Tinctura Veneris volatilis officinell. Säuren geben mit Kupferoxyd grüne oder blau gefärbte Salzlösungen. — In schmelzendem Kalihydrat löst es sich auf. Behandelt man aber die so erhaltene Masse mit destillirtem Wasser, so bleiben metallisch glänzende Tetraeder von krystallisirtem Kupferoxyd zurück, während das Kali sich kupferfrei auflöst.

Kupferoxydhydrat, CuO, HO = 81,52 CuO / 18,48 HO / 100,00, fällt als hell- §. 577.
blauer Niederschlag, wenn zur Auflösung eines Kupferoxydsalzes Kali- oder Natronhydrat im Ueberschuss gesetzt wird. Durch Kochen wird dieser Niederschlag unter Verlust des Hydratwassers in schwarzes Kupfer-

oxyd verwandelt Bei Anwesenheit mancher organischen Stoffe, z. B. Zucker, Harnsäure, Eiweiss u. dgl., entsteht keine Fällung von Kupferoxydhydrat, sondern es bildet sich eine dunkle, oft violettblau gefärbte Flüssigkeit, die beim Kochen mit oder ohne Abscheidung von rothem Kupferoxydul ihre Farbe verändert. (Trommer'sche Zuckerprobe.)

§. 578. c) Das Kupferhyperoxyd, CuO_2, durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Kupferoxydhydrat als braune Substanz entstehend, und

d) die Kupfersäure, CuO_3, nur in Verbindung mit Alkalien oder alkalischen Erden durch Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf salpetersaures Kupferoxyd erhalten, wobei rothe, sehr leicht zersetzbare Verbindungen entstehen, — sind bis jetzt nur sehr wenig untersucht.

Kupferoxyd-Salze.

§. 579. 1. Schwefelsaures Kupferoxyd, Cuprum sulfuricum, Kupfervitriol, blauer Vitriol, $CuO, SO_3 = \begin{array}{r} 49{,}81\ CuO \\ 50{,}19\ SO_3 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, und im krystallisirten Zustande: $CuO, SO_3 + 5\,HO = \begin{array}{r} 31{,}83\ CuO \\ 32{,}07\ SO_3 \\ 36{,}10\ HO \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Dieses Salz findet sich bisweilen natürlich vor und bildet dann, im Wasser gelöst, das sogenannte Cämentwasser (vergl. oben S. 450).

Sehr häufig wird es künstlich gewonnen, und zwar entweder durch Rösten der Kupfererze, Befeuchten der gerösteten Masse mit Wasser und Auslaugen der der Luft ausgesetzt gewesenen Masse; oder durch Schmelzen von alten Kupferblechen mit Schwefel, wobei Cu_2S sich bildet, Rösten dieses Schwefelkupfers an der Luft, und Behandlung des so gewonnenen basisch schwefelsauren Salzes mit heisser verdünnter Schwefelsäure; oder durch Kochen von metallischem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure (Nebenproduct bei der Darstellung der schwefligen Säure); endlich durch Zersetzung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Kupfer, bei der sogenannten Affinirmethode, d. h. Scheidung des Goldes vom Silber (vergl. später bei Gold).

Da schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul zusammenkrystallisiren, so wird bei den ersteren Bereitungsweisen in der Regel ein sehr eisenhaltiger Kupfervitriol, sogenannter Doppelvitriol oder gemischter Vitriol erhalten, dessen Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxydul bis zu 80 p. C. betragen kann. (Salzburger Doppeladler, Admonter u. s. w.)

Auch mit schwefelsaurem Zinkoxyd kann der Kupfervitriol zusammen

krystallisiren. Lefort hat einen solchen Doppelvitriol nach der Formel $CuO, SO_3 + 3 (ZkO, SO_3) + 28 HO$ zusammengesetzt gefunden.

Um eisenhaltigen Kupfervitriol von seinem Eisengehalt zu befreien, kocht man denselben nach Wurtz zuerst mit Bleihyperoxyd und dann mit kohlensaurem Baryt. Durch das Bleihyperoxyd wird nämlich das schwefelsaure Eisenoxydul zu Eisenoxydsalz, welches durch kohlensauren Baryt fällbar ist.

Um im Kleinen chemisch reinen Kupfervitriol zu erhalten, löst man reines Kupfer entweder in siedender concentrirter Schwefelsäure, wobei schweflige Säure als Gas entweicht, oder wo man letzteres Gas vermeiden will, in einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und Salpetersäure nebst Wasser, und dampft nach vollendeter Auflösung zur Krystallisation ein.

Das schwefelsaure Kupferoxyd krystallisirt in lasurblauen, regelmässig ausgebildeten, glänzenden, triklinometrischen Säulen, welche oberflächlich verwittern und weiss werden.

Bis 100° erhitzt, verliert der Kupfervitriol 4 Aequiv. Wasser, während das fünfte Aequiv. HO erst bei 200° entweicht. Er wird dabei zu einem weissen Pulver, welches durch Wasseranziehung sich wieder blau färbt. (Prüfung und Darstellung des absoluten Alkohols.)

Beim Glühen entweicht schweflige Säure und Sauerstoff, während Kupferoxyd zurückbleibt.

Der krystallisirte Kupfervitriol ist in 3 Theilen kalten und in $\frac{1}{2}$ Theil kochenden Wassers löslich. In Weingeist ist er unlöslich. Er besitzt einen herben Metallgeschmack.

Der Kupfervitriol wird zur Darstellung verschiedener Farben, zum Einweichen von Getreide behufs Zerstörung eines daran sich bildenden Pilzes, und in der Medicin benutzt.

Der zum medicinischen Gebrauch dienende Kupfervitriol muss natürlich ganz rein, und insbesondere frei von Zink und Eisen sein. Die preussische, sächsische und bairische Pharmakopöe schreiben daher die Darstellung desselben aus reinem Kupfer und concentrirter Schwefelsäure vor, welche im Sandbade im Verhältniss von 1 Theil Kupfer auf 3 Th. Säure so lange erhitzt werden, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Die erhaltene Salzmasse wird hierauf durch Umkrystallisiren gereinigt. — Die östreichische Pharmakopöe gestattet den Ankauf des in chemischen Fabriken erzeugten Productes, doch soll dasselbe frei von Zink und „nicht zu sehr" (!) eisenhaltig sein.

Zur Prüfung auf Zink und Eisen wird man die Lösung desselben zunächst mit Salzsäure zu versetzen, und hierauf das Kupfer mit Schwefelwasserstoff zu entfernen haben. Das vom Schwefelkupfer Abfiltrirte darf mit Ammoniak und Schwefelammonium weder einen schwarzen noch weissen Niederschlag geben. Im ersteren Falle wäre Eisen, im letzteren Zink zugegen. Ein fleischrother Niederschlag würde Mangan anzeigen. Die Erkennung und Trennung von Eisen, Zink und Mangan, wenn sie alle drei anwesend sind, siehe S. 435. Gibt Schwefelammonium keine Fällung,

so kann man noch auf alkalische Erden mit phosphorsaurem Natron, und auf Kali und Natron durch Verdampfen eines Theiles der vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag befreiten Flüssigkeit, und Glühen prüfen. Bleibt im letzteren Falle kein fixer Rückstand, so war der Kupfervitriol frei von Erden und Alkalien.

Der Kupfervitriol ist endlich auch ein Bestandtheil des sogenannten Lapis divinus St. Yvesii, oder Cuprum aluminatum, welcher durch Zusammenschmelzen von je 2 Unzen Kupfervitriol, Salpeter und Alaun und Einrühren von 1 Drachme Campher in die vom Feuer entfernte, aber noch flüssige Masse, dann Ausgiessen auf Porzellan in blassblauen, stark nach Campher riechenden Stücken erhalten wird.

Kupferoxyd und Schwefelsäure bilden auch noch einige basische Salze, in welchen 3, 4 und 8 Aequiv. CuO auf 1 Aequiv. SO_3 enthalten sind.

Mit je 1 Aequiv. schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak bildet der Kupfervitriol krystallisirbare Doppelverbindungen, wovon ersteres 4, letzteres 7 Aequiv. Krystallwasser enthält.

Mit letzterem Doppelsalz ist nicht zu verwechseln:

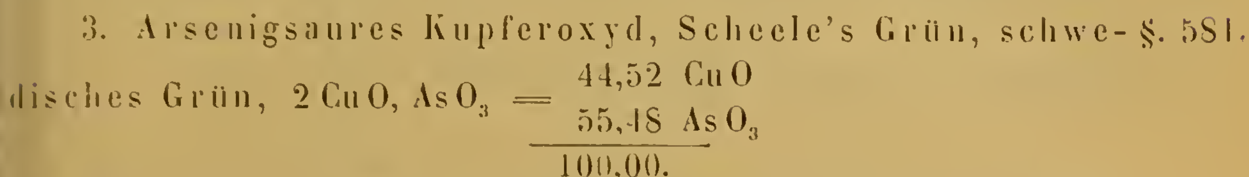
§. 580. 2. das basisch schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak, Cuprum sulfurico-ammoniatum, Cuprum ammoniacale, NH_3, $CuO + NH_4O, SO_3$, in welchem nach Wurtz im wasserfreien Zustande die Basis NH_3, NH_2Cu, genannt Cupramin, in Verbindung mit SO_3, HO angenommen werden kann, während Hofmann diese Verbindung als eine substituirte Ammonium-Verbindung, nach der Formel $\left.\begin{matrix}H_2\\Cu\\(H_4N)\end{matrix}\right\}NSO_4$ zusammengesetzt, ansieht und Ammoniocupramoniumsulfid benennt.

Man erhält diese Verbindung, indem man reinen pulverisirten Kupfervitriol mit so viel starkem Aetzammoniak zusammenbringt, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Der tief lasurblauen Lösung mischt man hierauf Alkohol entweder vorsichtig, so dass derselbe nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, im Falle man die Verbindung krystallisirt erhalten will, oder rasch unter Umrühren, im Falle man sie als Pulver niederschlagen will, in hinreichender Menge (etwa 2 Volum) bei, und lässt im ersteren Falle längere Zeit ruhig in der Kälte stehen.

Tief lasurblaue rhombische Krystalle, oder blaues krystallinisches Pulver, von alkalischer Reaction, von widerlichem Metallgeschmack, an der Luft unter Ammoniak-Verlust zu einem grünen Pulver zerfallend. In 1 ½ Theilen Wassers zu einer dunkelblauen Flüssigkeit löslich. Wird in der Medicin, Feuerwerkerei und als Reagens auf Arsenik benutzt.

Diese in der Medicin unter den Namen Ammoniacum cupro-sulfuricum, Cupro-Ammonia sulfurica, Cuprum ammoniacale u. s. w. bekannte Verbindung wird gewöhnlich aus 1 Unze Kupfervitriol, 3 Unzen Liq. Ammon. caust. und 6 Unzen Spiritus rectificatiss. nach obiger Weise als pulveriger Niederschlag bereitet.

zwischen Fliesspapier getrocknet und gut aufbewahrt. Eine Lösung desselben in 240 Theilen Wasser bildete das früher oft gebrauchte blaue Augenwasser (Aqua saphirina). Die östreichische und bairische Pharmakopöe führen dieses Augenwasser nicht mehr. Dagegen hat die preussische und sächsische Pharmakopöe unter dem Namen Aqua coerulea ein Präparat, welches nach der ersteren aus 2 Dr. Salmiak, 1 Dr. Kupferfeile, ½ Pfund Kalkwasser und 4 Pfund destillirten Wassers bereitet wird, während nach der sächsischen Pharmakopöe 5 Gran Grünspahn, 2 Dr. Salmiak und 12 Unzen Kalkwasser zur Gewinnung der blauen Lösung gemischt, öfter umgeschüttelt und nach 12 Stunden filtrirt werden.



3. Arsenigsaures Kupferoxyd, Scheele's Grün, schwedisches Grün, $2\,CuO, AsO_3 = \begin{array}{r} 44{,}52\ CuO \\ 55{,}48\ AsO_3 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$ §. 581.

Diese vielfach als Malerfarbe angewendete Verbindung wird erhalten durch Fällen einer Auflösung von arseniger Säure in Potaschenlösung mit Kupfervitriol. Es ist ein grasgrünes, in Wasser unlösliches, in Säuren und Alkalien, namentlich in Ammoniak lösliches Pulver, von schwachem Metallgeschmack. Sehr giftig.

Noch häufiger als Scheele's Grün wird das Schweinfurter Grün, eine Doppelverbindung aus arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd $= CuO, C_4H_3O_3 + 3(CuO, AsO_3)$ dargestellt, und als grüne Farbe verwendet. Auch diese 58,65 % arseniger Säure enthaltende Verbindung ist sehr giftig, und in Säuren und Alkalien löslich.

4. Arsensaures und phosphorsaures Kupferoxyd kommen natürlich vor (vergl. S. 449). Beide werden künstlich als blaugrüne Niederschläge erhalten, durch Fällung von Kupfervitriollösung mit arsensaurem oder phosphorsaurem Natron. Sie enthalten 3 Aequiv. CuO. §. 582.

5. Kohlensaures Kupferoxyd, Cuprum carbonicum, ist bis jetzt als neutrales Salz noch nicht dargestellt worden. Fällt man eine Auflösung von Kupfervitriol mit neutralem kohlensaurem Kali oder Natron, so entsteht ein hellblauer, gallertartiger Niederschlag, der allmählig beim Auswaschen, oder schneller beim Erwärmen, grün und pulverig wird. Der getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung $CuO, CO_2 + CuO, HO$ und ist also basisch kohlensaures Kupferoxyd. Procentisch enthält er 71,93 Kupferoxyd, 19,91 Kohlensäure und 8,16 Wasser. — Auch der grüne Ueberzug, der sich auf metallischem Kupfer an der Luft bildet (Aerugo nobilis, Kupferrost, Grünspahn), und das Mineral Malachit besitzen dieselbe Zusammensetzung. §. 583.

Im Grossen dargestellt, führt diese Verbindung den Namen Mineralgrün oder Braunschweiger Grün, und dient als Malerfarbe.

Durch Kochen mit Wasser tritt Hydratwasser aus, und die grüne Farbe wandelt sich in eine schwarzbraune um.

Unter den Namen Bergblau, Bremerblau, Mineralblau kommt

ferner eine Malerfarbe im Handel vor, die entweder feingepulverte natürliche Kupferlasur $2(CuO, CO_2) + CuO, HO$, oder ein ihr ähnlich zusammengesetztes künstliches Präparat ist, welches durch Fällen von Kupfervitriol mit kohlensaurem Ammoniak und Digeriren des Niederschlags mit Aetzkali erhalten wird. Auch das im Grossen künstlich dargestellte Kupferoxydhydrat führt diese Namen und enthält nicht selten auch noch Schwerspath oder Gyps beigemengt.

§. 584. 6. Salpetersaures Kupferoxyd, Cuprum nitricum, im krystallisirten Zustande, $CuO, NO_5 + 3 HO$ =

32,89	CuO
44,73	NO_5
22,38	HO
100,00.	

Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen von Kupfer, oder Kupferoxyd u. s. w. in verdünnter Salpetersäure. Die Lösung scheidet beim Concentriren blaue prismatische Krystalle ab, welche zerfliesslich sind und ätzend metallisch schmecken. Bei sehr niederer Temperatur bilden sich tafelförmige Krystalle mit 6 Aequiv. HO.

Durch Erhitzen des vorigen, oder durch Kochen seiner Lösung mit überschüssigem metallischem Kupfer, oder durch Zusatz von wenig Alkali schlägt sich schwer lösliches grünes basisches Salz von der Formel $4 CuO, NO_5 + 3 HO = CuO, NO_5 + 3(CuO, HO)$ nieder.

Beide Salze, sowohl das neutrale, als das basische, geben beim Glühen reines Kupferoxyd.

Haloidsalze und Schwefelverbindungen des Kupfers u. s. w.

§. 585. 1. Kupferchlorür, Halbchlorkupfer, Cu_2Cl =

64,15	Cu
35,95	Cl
100,00.	

Das Chlorür des Kupfers entsteht entweder durch Einwirkung von Chlor oder von Salzsäure-Dämpfen auf metallisches Kupfer, oder durch Reduction des Kupferchlorids mittelst metallischen Kupfers, mittelst Erhitzung, oder durch Einwirkung anderer reducirender Substanzen, wie z. B. der schwefligen Säure, des Zinnchlorürs u. s. w.

Zu seiner Darstellung erhitzt man entweder Kupferchlorid mit metallischem Kupfer und fällt das Chlorür durch Zusatz von Wasser; oder man glüht ein Gemenge von Sublimat und Kupferfeile gelinde; oder man leitet in eine Kupfervitriol und Kochsalz enthaltende Lösung schweflige Säure; oder man lässt über metallisches Kupfer, welches man in einer Glasröhre zum Glühen erhitzt, salzsaures Gas strömen. Im letzteren Falle erhält man es als farblose geschmolzene Masse, während gleichzeitig die Glasröhre sich innen mit einem rothen Ueberzuge bedeckt.

Das Kupferchlorür bildet ein weisses Pulver, oder farblose glänzende Tetraeder. Es ist in reinem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Salzsäure, in Kochsalzlösung, und sehr leicht in Ammoniak. An der Luft färbt es sich durch partielle Oxydation und Wasseranziehung grün. Es schmilzt bei + 400° und verflüchtigt sich beim Glühen an der Luft in dicken Dämpfen. Sowohl seine Lösung in Salzsäure, als auch die in Ammoniak wirken desoxydirend auf andere Verbindungen. Es absorbirt Kohlenoxydgas. (Vergl. §. 265.) Mit Chlorkalium und Chlornatrium bildet das Kupferchlorür krystallisirbare Doppelverbindungen.

2. Kupferchlorid, salzsaures Kupferoxyd, Cuprum muriaticum oxydatum, CuCl = 47,22 Cu / 58,78 Cl / 100,00. §. 586.

Wasserfrei erhält man es, wenn Kupfer in überschüssigem Chlor verbrannt wird. Gelbbraune Masse, die bei erhöhter Temperatur unter Entwicklung von Chlor sich in Kupferchlorür umwandelt.

Wasserhaltig, CuCl + 2 HO, gewinnt man es leicht durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure, oder von metallischem Kupfer in Königswasser. Durch Abdampfen erhält man rhombische smaragdgrüne Säulen und Nadeln, die zerfliesslich sind, und sich sowohl in Wasser als Alkohol lösen. Der Flamme des letzteren ertheilt das Kupferchlorid eine grüne Farbe.

Das Kupferchlorid bildet mit Kupferoxyd auch basische Verbindungen, wovon eine, der Atakamit (siehe oben S. 449), natürlich vorkommt, und Mischungen der künstlichen in manchen Sorten von Braunschweiger Grün enthalten sind.

Mit den Chloralkalimetallen bildet das Kupferchlorid quadratisch krystallisirende Doppelsalze, aus je 1 Aequiv. beider Chlormetalle und 2 Aequiv. HO bestehend.

Eine Auflösung des Doppelsalzes von Kupferchlorid mit Chlorammonium ist unter der Benennung:

Liquor antimiasmaticus Koechlini, oder Liquor Cupri ammoniato-muriatici, Cuprum chloratum ammoniacale solutum in manchen Pharmakopöen noch enthalten.

Nach der östreichischen, bairischen und sächsischen Pharmakopöe werden 35 Gran kohlensauren Kupferoxyds in der hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst, und der erhaltenen möglichst neutralen Lösung 1 Unze Sal ammon. depur. und so viel destillirtes Wasser zugesetzt, dass das Ganze fünf Unzen betrage. Es muss eine klare, smaragdgrüne Flüssigkeit, von kaum saurer Reaction sein. 1 Drachme derselben enthält ½ Gran metallisches Kupfer und 12 Gran Salmiak.

Die Aqua antimiasmatica Koechlini simplex oder Aqua Beisseri wird bereitet, indem 1 Dr. obigen Liquors mit 10 Unzen dest. Wassers verdünnt wird. — Die sächsische Pharmakopöe führt 2 Flüssigkeiten unter diesem Namen: einen

Liquor simplex aus 1 Dr. Liq. Koechlini und 20 Unzen destillirten Wassers, und einen Liq. fortior aus 1 Dr und 10 Unzen Wasser bereitet.

Der Liquor antimiasm. K. compositus der sächsischen, und die Aqua antim. K. comp. der östreichischen Pharmakopöe sind Mischungen des Liq. antimiasm. mit Quecksilberchlorid, und zwar nach der sächs. Pharm. auf 4 Unzen ihres Liq. antim. simplex 1 Gran Sublimat, und nach der östr. Pharm. auf 1 Unze des ursprünglichen Liq. Cupri ammon. mur. 30 Gran Sublimat und auf 1 Dr. dieser concentrirteren Mischung noch 10 Unzen Aq. dest.

§. 587. 3. Kupferjodür, $Cu_2J = \begin{array}{r} 33{,}33\ Cu \\ 66{,}67\ J \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, entsteht sowohl durch directe Vereinigung beider Elemente, als auch bei der Einwirkung löslicher Kupferoxydul- und selbst Kupferoxydverbindungen auf lösliche Jodmetalle. Im letzteren Falle wird, wenn keine reducirende Substanz anwesend ist, Jod frei.

Man erhält diese Verbindung leicht als grauweissen Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von 1 Theil Kupfervitriol und 2 Theilen Eisenvitriol Jodkalium setzt, oder indem man eine Auflösung von Kupfervitriol mit schwefliger Säure sättigt und hierauf Jodkaliumlösung unter gelindem Erwärmen zusetzt.

Grauweisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der beim Erhitzen mit Braunstein Jod liefert (vergl. S. 150).

Kupferjodid hat man bis jetzt noch nicht darstellen können.

§. 588. 4. Kupfersulfür, $Cu_2S = \begin{array}{r} 79{,}86\ Cu \\ 20{,}14\ S \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, kommt natürlich als Kupferglanz vor, und entsteht unter Feuererscheinung beim Zusammenschmelzen von Kupferdrehspähnen mit Schwefel, beim Erhitzen von Kupfersulfid in Wasserstoffgas, oder beim Fällen einer sauren warmen Lösung von Kupfervitriol mit unterschwefligsaurem Natron.

Es ist eine dunkelgraue geschmolzene Masse, von schwach metallischem Glanze, oder ein brauner Niederschlag, unlöslich in Salzsäure, löslich in Salpetersäure und Königswasser.

§. 589. 5. Kupfersulfid, $CuS = \begin{array}{r} 66{,}47\ Cu \\ 33{,}53\ S \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, natürlich als Covellin (Kupferindig), künstlich durch Fällung löslicher Kupfersalze mit Schwefelwasserstoff darstellbar. Es ist ein braunschwarzer, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, oxydirt es sich allmählig unter Bildung von schwefelsaurem Kupferoxydul. Löst sich in concentrirter Salzsäure in geringer Menge, reichlich in Cyankalium, und unter Abscheidung von Schwefel in kochender Salpetersäure. Auch in Schwefelammonium ist es in geringer Menge

löslich; dagegen ist es unlöslich in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, was bei analytischen Arbeiten zu beachten ist. Beim Glühen verliert das Schwefelkupfer einen Theil seines Schwefels.

6. Phosphorkupfer Cu_4P entsteht nach Schrötter und Hvoslef unter Feuererscheinung durch Einwirkung von Phosphordämpfen auf schwach glühendes Kupferblech. Durch Schmelzen unter einer Boraxdecke im Windofen liefert es einen silberweissen, spröden und sehr politurfähigen Regulus von der Zusammensetzung Cu_6P. §. 590.

Ein Phosphorkupfer von der Formel Cu_3P bildet sich nach Böttger beim Kochen von Phosphor mit Kupfervitriollösung. Die sich bildende schwarzgraue Masse entwickelt, mit Cyankalium und wenig Wasser zusammengebracht, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff (vergl. S. 194) und ist ein Gemenge von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd. Letzteres lässt sich durch Behandlung mit verdünnten Säuren lösen, während das graue Phosphorkupfer ungelöst bleibt.

7. Arsenkupfer Cu_6As? Eine Verbindung aus Kupfer und Arsenik, die durch Zusammenschmelzen beider unter einer Kochsalzdecke gewonnen wird, ist unter dem Namen Weisskupfer (Argent haché) bekannt. §. 591.

Analytische Nachweisung, Bestimmung und Trennung des Kupfers.

1. Das metallische Kupfer ist durch seinen Glanz, seine Farbe, seine Schwerlöslichkeit in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, durch seine Leichtlöslichkeit in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas hinreichend charakterisirt. §. 592.

2. Das Kupferoxydul und Kupferoxyd, das Kupfersulfür und Kupfersulfid sind ebenfalls durch ihre oben angegebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften leicht zu erkennen.

3. Die löslichen Kupfersalze, im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen blau oder grün gefärbt, besitzen einen widerlichen Metallgeschmack und verhalten sich gegen Reagentien, wie folgt:

a) Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällen braunschwarzes Kupfersulfid aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen. Seine Eigenschaften siehe oben §. 589.

b) Aetzende fixe Alkalien fällen Kupferoxydhydrat, unlöslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels. Diese Fällung wird verhütet durch die Anwesenheit mancher organischen Stoffe, z. B. Zucker, Eiweiss u. s. w.

c) Aetzammoniak fällt, in geringer Menge zugesetzt, grünes basisches Salz, in grösserer Menge blaues Hydrat; ein Ueberschuss von Ammoniak löst den Niederschlag vollständig zu einer lasurblauen Flüssigkeit auf.

d) Ferrocyankalium gibt in neutralen und sauren Lösungen einen rothbraunen Niederschlag von Ferrocyankupfer (Cu_2, Cfy). Dieser wird von Alkalien zersetzt. Selbst bei einer 200000fachen Verdünnung zeigt dieses Reagens die Anwesenheit des Kupfers noch durch eine rothe Färbung der Flüssigkeit an.

e) Metallisches Eisen oder Zink fällen aus schwach sauren Lösungen das Kupfer metallisch, so dass es die Oberfläche dieser Metalle mit einem rothen Ueberzuge bedeckt. Diese Reaction wird noch empfindlicher, wenn man die auf Kupfer zu prüfende schwach salzsaure Flüssigkeit in ein reines Platinschälchen giesst, und in dieses einen Eisendraht oder ein Stückchen Zink legt, indem sich jetzt das Kupfer auf dem blanken weissen Platin ansetzt.

f) Erhitzt man kupferhaltige Legirungen, oder Mineralien, oder Präparate mit einem Tropfen Salzsäure benetzt in einer Löthrohr-Flamme, so färbt sich dieselbe schön grün. Diese Reaction wird noch viel empfindlicher, wenn etwas Chlorsilber zugesetzt wird. Die Flamme wird in diesem Falle azurblau.

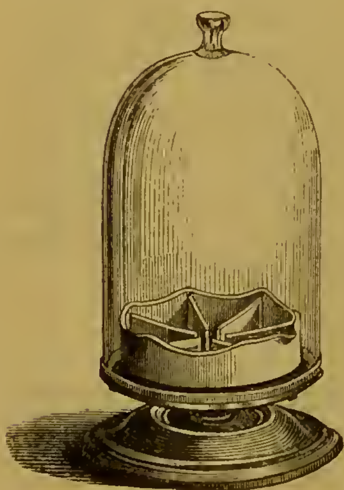
g) Mit Soda gemengt geben die Kupfersalze in der inneren Löthrohrflamme auf Kohle behandelt metallisches Kupfer, welches von der Kohle durch Schlämmen befreit werden kann und sich als ductiles röthliches Metallkorn charakterisirt.

h) Borax gibt mit Kupfersalzen in der äusseren Löthrohrflamme grüne, beim Erkalten blaue Perlen.

§. 593. Die quantitative Bestimmung des Kupfers kann geschehen als Kupferoxyd, als Metall, als Kupfersulfür, oder durch Titrirung.

1. Bei der Bestimmung als Oxyd fällt man dasselbe durch ätzendes Kali oder Natron aus verdünnter Lösung kochend, erhält es mehrere Minuten im Kochen, filtrirt die Flüssigkeit dann rasch ab und kocht den schwarzen Niederschlag einigemal mit destillirtem Wasser aus. Der getrocknete Niederschlag wird geglüht, und, im Falle durch das Papier des Filters eine partielle Reduction eingetreten ist, mit Salpetersäure angefeuchtet und noch einmal geglüht. Nach dem Erkalten, über Schwefelsäure im Apparat Fig. 72, wird gewogen.

Fig. 72.



Exsiccator.

Sollten andere Stoffe zugegen sein, die durch Kalihydrat gefällt werden, oder das Kupfer überhaupt erst von solchen getrennt werden müssen, so kann die Fällung als Kupfersulfid durch Schwefelwasserstoff, oder als Kupfersulfür durch unterschwefligsaures Natron, in beiden Fällen aus saurer Lösung,

vorausgehen. Die erhaltenen Niederschläge werden abfiltrirt, ausgewaschen, in kochender concentrirter Salpetersäure gelöst und nach der Verdünnung mit Wasser wie oben behandelt.

2. Bei der Bestimmung als Kupfersulfür wird das Kupfer entweder durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, oder durch unterschwefligsaures Natron als Sulfür gefällt, und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht.

3. Zur Bestimmung des Kupfers als Metall wird die von Salpetersäure freie Lösung, entweder in eine tarirte Platinschale, oder in ein tarirtes Porzellanschälchen gebracht, mit Salzsäure angesäuert, und in diese Flüssigkeit reines Zink eingelegt. Unter Wasserstoffentwicklung, die aber nicht zu stürmisch werden darf, damit kein Verlust durch Spritzen stattfinde, geht die Reduction des Kupfers vor sich. Sie ist beendet, wenn ein Tröpfchen der sauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff keine Färbung mehr zu erkennen gibt. Man setzt nun noch so viel Salzsäure hinzu, bis alles Zink gelöst ist, und keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkt wird, erwärmt gelinde, giesst die klare Zinklösung von dem schweren Kupferniederschlage ab, wäscht letzteren wiederholt mit heissem Wasser aus, bis dasselbe nicht mehr auf Chlor reagirt, trocknet zuletzt bei + 110° und wiegt nach dem Erkalten. Die Gewichtszunahme des Schälchens ist gleich der Menge des metallischen Kupfers.

Bestimmungen des Kupfers auf maassanalytischem Wege §. 594.
sind schon früher vorgeschlagen worden: a) von Pelouze: mittelst Schwefelammonium; b) von Casaseca und Jacquelain: colorimetrisch durch Vergleichung der Farbe der ammoniakalischen Kupferlösung mit einer solchen von bekanntem Kupfergehalte; c) in der neueren Zeit von Leeshing: durch Titrirung mit oxalsaurem Kali und Prüfung, ob alles Kupferoxyd gefällt sei mit Jodkaliumstärkmehlpapier; d) von C. Mohr: Reduction des Kupferoxyds mittelst Eisen und Titrirung des entstandenen Eisenoxyduls; e) von demselben: Titrirung der ammoniakalischen Kupferlösung mit Cyankalium; f) von Terreil: Reduction des Kupferoxyds mit schwefliger Säure, und Titrirung des entstandenen Kupferoxyduls mit Chamaeleon-Lösung. Doch haben sich diese Methoden sämmtlich nicht als ganz entsprechend bewährt g) Bessere Resultate gibt die Methode von Schwarz (Liebig's Annal. Bd. 84, S. 84). Dieses Verfahren gründet sich auf die Möglichkeit, das Kupfer durch Zucker aus alkalischer Lösung als Kupferoxydul auszufällen, und auf die Fähigkeit des Kupferoxyduls, eine saure Lösung von Eisenchlorid zu Eisenchlorür zu reduciren. Ermittelt man daher die Menge des gebildeten Eisenchlorürs maassanalytisch durch übermangansaures Kali, so entspricht je ein Aequiv. Eisen einem Aequiv. Kupfer:



$$Cu_2O + Fe_2Cl_3 + HCl = 2\,CuCl + 2\,FeCl + HO.$$

Bei der Ausführung wird durch Kochen mit Zucker aus der, weinsaures Kali und Aetzkali enthaltenden Kupferlösung das Kupferoxydul vollständig niedergeschlagen, abfiltrirt und ausgewaschen. Man wirft dann das Filter mit dem Niederschlag in eine Schale, übergiesst mit verdünnter Salzsäure und reinem Eisenchlorid, erwärmt und filtrirt. In dem Filtrate bestimmt man bei + 30° C. die Menge des gebildeten Eisenchlorürs durch übermangansaures Kali nach §. 481.

Diese Methode ist durch die 2malige Filtration etwas unbequem, es können leicht Verluste eintreten, und insbesondere kann bei der zweiten Filtration sich wieder etwas Eisenchlorür in Eisenchlorid umwandeln, und dadurch das Endresultat gestört werden.

h) Fr. Mohr hat diese Methode dahin modificirt, dass er zur Lösung des Kupferoxyduls kein Eisenchlorid, sondern nur Salzsäure und Kochsalz anwendet und das gelöste Kupferchlorür mit Chamaeleonlösung titrirt.

i) Streng löst das Kupferoxydul ebenfalls in Salzsäure und Chlorkalium, versetzt mit Jodkalium und Stärke und titrirt mit einer Auflösung von doppelt chromsaurem Kali, bis die Jodamylonfärbung eintritt. Allein der Anfang dieser letzteren ist wegen der Farbe der Kupfersalz- und Chromsalz-Lösung nur schwer zu erkennen. Die Zersetzung selbst erfolgt nach der Gleichung:



$$3\,Cu_2O + Cr_2O_6 = 6\,CuO + Cr_2O_3.$$

k) Fleitmann fällt das Kupfer zuerst als Metall durch Zink, wie dieses oben bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen sub 3. beschrieben ist. Das reducirte Kupfer löst derselbe dann mittelst Salzsäure und Eisenchlorid, wobei, wenn Eisenchlorid im Ueberschuss vorhanden ist, Kupferchlorid und Eisenchlorür gebildet werden.

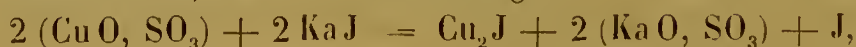


$$Cu + Fe_2Cl_3 = CuCl + 2\,FeCl.$$

Das gebildete Eisenchlorür wird nun ebenfalls mit übermangansaurem Kali titrirt, wobei je 2 Aequiv. Eisensalz einem Aequiv. Kupfer entsprechen.

Im Falle Salpetersäure zugegen ist, versetzt man nach Fleitmann die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, filtrirt von etwa vorhandenem Eisenoxyd, Bleioxyd u. s. w. ab und reducirt nun das Kupfer aus der ammoniakalischen Lösung mittelst geraspelten oder geschabten Zinks unter gelinder Erwärmung. Man wäscht das Kupfer zuerst sorgfältig aus, um alles salpetersaure Salz zu entfernen, digerirt dann mit Salzsäure zur völligen Entfernung des Zinks, wäscht abermals gut und verfährt schliesslich wie oben.

l) Auf die Thatsache gestützt, dass ein Kupferoxydsalz mit überschüssigem Jodkalium gemischt unter Bildung von Kupferjodür ein Aequiv. Jod in Freiheit setzt, nach der Gleichung:



$$2\,(CuO, SO_3) + 2\,KaJ = Cu_2J + 2\,(KaO, SO_3) + J,$$

LEHRBUCH DER CHEMIE.

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DES

RZTLICHEN UND PHARMACEUTISCHEN BEDÜRFNISSES

VON

DR. J. J. SCHERER,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER MEDICINISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT
WÜRZBURG.

ERSTER BAND.

MIT 73 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

WIEN, 1861.
WILHELM BRAUMÜLLER
K. K. HOFBUCHHÄNDLER.

Vorwort.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden Lehrbuches der anorganischen Chemie beabsichtigte ich, dem ärztlichen und pharmaceutischen Publicum ein Buch zu bieten, in welchem auf der streng wissenschaftlichen Grundlage der allgemeinen und der speciellen Chemie anorganischer Stoffe gleichzeitig jene Richtungen des chemischen Wissens und Könnens Platz fänden, die in der Medicin und Pharmacie hauptsächlich Anwendung finden. Es sind dies namentlich die pharmaceutische und die analytische Chemie in ihren vielfachen Beziehungen zur Arzneimittellehre, Toxikologie, gerichtlichen Medicin, Physiologie und Pathologie u. s. w.

Nur durch den innigsten fortdauernden Verband dieser beiden Richtungen mit den Lehren der allgemeinen Chemie ist es möglich eine rationelle Auffassung derselben und eine, wenn auch nach bestimmten Vorschriften, dennoch aber mit dem bestimmten Bewusstsein des „Warum" handelnde Praxis zu erzielen.

Das Studium der Chemie gewährt dem beginnenden Mediciner und Pharmaceuten einen doppelten Nutzen. In formeller Beziehung wird durch die Chemie, gleichwie durch die übrigen Naturwissenschaften die Beobachtungsgabe geschärft und geübt und der Weg gezeigt, auf welchem der Natur gewisse Fragen vorgelegt, oder exacte Antworten auf gestellte Fragen gesucht werden können. In materieller Hinsicht erwachsen dem Mediciner und Pharmaceuten aus dem Betrieb der Chemie eine Reihe von Kenntnissen und Fertigkeiten, die in der ärztlichen und pharmaceutischen Praxis directe Anwendung finden.

Während noch vor einigen Decennien dem Arzte die Chemie nur insoweit von Wichtigkeit erschien, als gewisse Kenntnisse derselben nöthig waren, um die Bereitung und Zusammensetzung der pharmaceutisch-chemischen Präparate des Arzneischatzes zu verstehen, und daher auch nur so viel von derselben angeeignet wurde, als zu diesem Behufe unumgänglich erforderlich schien; während selbst auch bei vielen Pharmaceuten derselbe Gesichtspunkt der vorherrschende war — hat sich in den letzten Jahrzehenten hauptsächlich durch die Fortschritte der Chemie selbst, und durch den grossen Einfluss, den dieselbe in Folge dessen, sowohl als formelles Bildungsmittel, als auch in ihrem Einflusse auf Physiologie und Pathologie, auf gerichtliche Medicin u. s. w. gewann, eine wesentliche Aenderung in dem Studium dieser Wissenschaft geltend gemacht.

Studierende der Medicin besuchen jetzt, in richtiger Erkenntniss der Tragweite und Bedeutung einer gründlichen chemischen Bildung, die chemischen Laboratorien, wie sie schon seit langer Zeit die anatomischen Secirsäle frequentiren. Sie üben sich ebenso in der chemischen Analyse, wie in der anatomischen Zergliederung. Und wie sie bei der letzteren, durch eigene Behandlung der Objecte, eine genauere Kenntniss der einzelnen Formelemente und deren Zusammenfügung zu Geweben und Organen, und damit die mechanische Grundlage der Physiologie und Pathologie gewinnen, so erlangen sie andererseits durch die Uebungen im chemischen Laboratorium und durch die analytischen und synthetischen Versuche nicht nur eine genauere Kenntniss der Mischungselemente des Körpers, der Nahrungsmittel, der Arzneistoffe u. s. w., sondern auch die Kenntniss derjenigen Principien, auf denen die wichtigen Lehren des physiologischen und pathologischen Stoffwechsels beruhen, und die positiven Kenntnisse und Fertigkeiten, wie gewisse darauf bezügliche wissenschaftliche und praktische Fragen ihrer exacten Lösung entgegenzuführen sind.

Dieses waren die Hauptgesichtspunkte, von denen ich bei der Bearbeitung dieses Werkes geleitet wurde. Mein Bestreben ging daher dahin, einen möglichst innigen Verband der wissenschaftlichen Principien mit den praktischen Fragen und Bedürfnissen beider obengenannten Stände zu erzielen.

Selbst abgesehen von der Nützlichkeit, dem praktischen Arzte und Mediciner, der selten in der Lage ist, sich eine complette, medicinisch-chemische Bibliothek anschaffen zu können, ein Werk zu bieten, welches ihm nicht nur bei dem ersten Studium dieser Wissenschaft, son-

dern auch in den späteren Stadien seines Berufes die nöthigen Aufschlüsse zu geben im Stande ist — habe ich gerade diese Verknüpfung der reinen Wissenschaft mit den Erfordernissen des praktischen Lebens, durch jahrelange Erfahrungen bei meinen akademischen Vorträgen, als äusserst nützlich und förderlich für das Verständniss der Principien der Wissenschaft selbst erprobt.

Demgemäss wurden daher als Einleitung zur speciellen Chemie der Grundstoffe und ihrer Verbindungen die Lehren und Grundsätze der sogenannten physikalischen Chemie vollständig dargelegt. In dem speciellen Theile wurden die Grundstoffe in einer Reihenfolge abgehandelt, wie sich dieselbe nach ihren allgemeinen chemischen Charakteren am natürlichsten ergab. Bei den metallischen Stoffen wurde die Eintheilung in Gruppen, die dem analytischen Verhalten am meisten entsprechen, gewählt. Bei allen Elementen und deren Verbindungen wurde, nach Abhandlung ihrer Eigenschaften und Combinationen, die qualitative analytische Nachweisung und die quantitative Bestimmung beigefügt, welche beide ja nichts Anderes als Anwendungen gewisser Eigenschaften und Verbindungen zum Zwecke der Diagnose und Mengenbestimmung der Körper sind. Endlich wurde auf jene Stoffe, die als Arzneimittel Anwendung finden, die meiste Rücksicht genommen und die Gewinnung derselben nach den Angaben der österreichischen, preussischen, bairischen und sächsischen Pharmakopöen kurz geschildert. Dass auch die Methoden der Auffindung anorganischer Gifte bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen aufzunehmen waren, ergibt sich aus der Tendenz des Werkes von selbst.

Ich war bemüht, um das Werk nicht zu voluminös werden zu lassen, in der Beschreibung selbst mich der möglichsten Kürze zu befleissen. Es konnte daher auch nicht meine Aufgabe sein, bei Besprechung der Darstellung von Präparaten, der quantitativen Bestimmungsmethoden, der Titrirmethoden u. s. w. alle möglichen Methoden aufzuführen, oder alle bei der Ausführung nöthigen Cautelen, Handgriffe u. s. w. anzugeben. Letztere werden in der Regel doch nur durch das praktische Arbeiten in den Laboratorien erlernt. Dagegen suchte ich namentlich bei den analytischen Bestimmungen die Principien der verschiedenen Methoden möglichst hervorzuheben. Zum Gebrauche im Laboratorium habe ich endlich am Schlusse dieses Bandes eine Anzahl von Tabellen, in welchen das Verhalten der häufiger vorkommenden Stoffe in analytischer Beziehung übersichtlich dargestellt ist, sowie eine kurze methodische Anleitung zur qualitativen Untersuchung beigefügt.

Lehrbücher können der Natur der Sache nach in der Regel nur bereits Bekanntes und wissenschaftlich Festgestelltes enthalten, und der Verfasser eines solchen wird daher nur durch die Art und Weise der Darstellung des Materials sich irgend ein Verdienst erwerben können. Doch glaube ich durch sorgfältige Prüfung und zum Theil Berichtigung früherer Angaben einerseits, und durch Hinzufügung verschiedener neuer analytischer Bestimmungsweisen andererseits auch von dieser Seite aus billigen Ansprüchen genügt zu haben.

Die wohlwollende und ermunternde Beurtheilung, welche mir nach den ersten erschienenen Lieferungen dieses Bandes von competenten Richtern theils privatim theils durch öffentliche Besprechung zu Theil wurde, ermuthiget mich, auch bei der Weiterbearbeitung des II. Bandes, welcher die gesammte organische Chemie umfassen wird, in analoger Richtung fortzufahren.

Würzburg im Sommer 1860.

Scherer.

Berichtigungen.

Seite 15	Zeile 16 v. o.	lies	Antimon 120 anstatt 129
- 16	- 20 v. o.	-	Tantal 68,8 anstatt 184
- 16	- 33 v. o.	-	Zirkonium 33,5 anstatt 67,2
- 29	- 11 v. u.	-	2,395 anstatt 1,395
- 30	- 4 v. u.	-	Essigäther anstatt Essigsäure
- 48	- 11 u. 12 v. u.	-	$\left.\begin{array}{l}PbO, NO_5\\ NaO, SO_3\end{array}\right\} =$ u. s. w. anstatt $\left.\begin{array}{l}PbO, SO_3\\ NaO, NO_5\end{array}\right\} =$
- 76	- 9 v. o.	-	Benzol anstatt Benzoe
- 80	- 2 v. u.	-	ausströmende Wasserstoffmenge anstatt ausströmende Sauerstoffmenge
- 85	- 12 v. u.	-	in dickeren u. s. w. anstatt nach ihren dickeren
- 98	- 7 v. u.	-	$\frac{32,668}{30,112} = 1,084$ d. h. u. s. w.
- 122	- 4 v. o.	-	Eis ist $^1/_{10}$ mal leichter, anstatt Eis ist 10 mal leichter
- 147	- 2 v. u.	-	42,55 anstatt 42,03
- 162	- 14 v. o.	-	Fluorcalcium anstatt Fluorkalium
- 165	- 13 v. o.	-	Balsamum anstatt Balsamus
- 165	- 17 v. o.	-	unterschwefligsaurem anstatt unterschwefelsaurem
- 248	- 19 v. o.	-	Si = 21,3 anstatt Si = 22,3
- 323	- 14 v. u.	-	3,628 anstatt 0,3628
- 342	- 20 v. o.	-	übermangansaurem anstatt untermangansaürem
- 359	- 10 v. o.	-	Zr = 33,5 anstatt Zr = 67,2.

und dass dieses Jod in überschüssigem Jodkalium gelöst bleibt und nach der Bunsen'schen Methode (vergl. §. 199) bestimmt werden kann, beruht eine von de Haen angegebene Methode der Kupferbestimmung.

Bei der Ausführung der Methode wird das Kupfer am besten in das schwefelsaure Salz in möglichst neutraler Lösung übergeführt. Die Lösung wird in einem Messkolben so weit verdünnt, dass 100 C.-C. etwa 1—2 Grmm. Kupferoxyd enthalten, und das erhaltene Volum der Lösung notirt. Man bringt nun 10—20 C.-C. der Bunsen'schen Jodkaliumlösung (siehe §. 199, c) in ein Becherglas, fügt 10 C.-C. der Kupferlösung zu, rührt um, setzt alsbald schweflige Säure zu und verfährt im Uebrigen nach S. 159. — Dass bei dieser Methode alle jene Stoffe, die aus dem Jodkalium ebenfalls Jod frei machen, also Salpetersäure, Eisenoxyd u. s. w., im Falle sie vorhanden sind, vorher entfernt werden müssen, versteht sich wohl von selbst. — Die Genauigkeit der Resultate wird beeinträchtigt, wenn man die mit Jodkalium versetzte Kupferlösung längere Zeit stehen lässt, bevor man die schweflige Säure zufügt, und wenn die Lösungen zu sehr verdünnt angewendet werden.

m) Aehnlich ist auch die neuerdings von Brown (Chem. Soc. Qu. J. X, 65) angegebene Methode, nach welcher das aus dem Jodkalium durch das Kupfersalz frei gewordene Jod mit einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron bestimmt wird. (Vergl. S. 160.)

n) Das Kupferoxyd lässt sich nach den Versuchen des Verfassers auch sehr genau direct mit unterschwefligsaurem Natron bestimmen, wenn eine kochende Lösung des Kupfersalzes mit essigsaurem Natron und so viel freier Essigsäure versetzt wird, dass beim Kochen kein basisches Salz sich ausscheidet. Man titrirt die kochende Kupferlösung so lange mit der Salzlösung, bis ein Tröpfchen derselben Ferrocyankalium nicht mehr färbt. 1 Aequiv. NaO, S_2O_2 = 2 Aequiv. CuO. Das Kupfer fällt als Sulfür.

l. Die Trennung des Kupfers von den Metallen der I. bis incl. IV. Gruppe kann durch Behandlung der, freie Mineralsäure enthaltenden Lösung mit Schwefelwasserstoff, oder Erwärmen derselben mit unterschwefligsaurem Natron geschehen. Im letzteren Falle ist zu beachten, dass sich dem gefällten Kupfersulfür leicht viel freier Schwefel beimischt, der durch die Wirkung der freien Säure auf das etwa überschüssig zugesetzte unterschwefligsaure Salz neben frei werdender schwefliger Säure entsteht. — Sind Zink, Kobalt oder Nickel neben dem Kupfer zugegen, so muss die Menge der freien Mineralsäure etwas grösser sein, um eine vollständige Trennung derselben von dem Kupfer zu ermöglichen. Insbesondere ist bei Anwesenheit von Zink eine nochmalige Lösung des Gefällten in Königswasser, Abdampfung zur Trockne, Wiederlösung in salzsäurehaltigem Wasser und abermalige Fällung mit Schwefelwasserstoff zur Erzielung einer vollständigen Trennung nöthig. Man hat daher auch §. 595.

zur Trennung des Kupfers von Zink die Fällung des ersteren als Jodür, durch Zusatz von schwefliger Säure und Jod zu der möglichst säurefreien Lösung angewendet. Das Jod wird dabei in schwefliger Säure gelöst angewendet (Flajolot), oder als Jodkalium (Pisani). Das vorsichtig ausgewaschene Kupferjodür wird bei + 110° getrocknet und gewogen (Pisani), oder in Wasser zertheilt, durch Einleiten von Chlor zersetzt, und schliesslich mit Kalihydrat als Kupferoxyd gefällt. — Oder man fällt nach Rivot das Kupfer als Kupferrhodanür. Zu diesem Behufe wird die Lösung mit schwefliger Säure behandelt, und Rhodankalium zugesetzt. Der weisse Niederschlag wird abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen, oder mit etwas Schwefel versetzt, in trocknem Wasserstoffgas erhitzt, wobei er in Kupfersulfür übergeht, und als solches gewogen.

2. Die Trennung des Kupferoxydes vom Kadmiumoxyd beruht a) auf der Löslichkeit des Schwefelkupfers in Cyankalium; b) auf der Unlöslichkeit des kohlensauren Kadmiumoxyds in kohlensaurem Ammoniak; c) auf der Löslichkeit des Kupfers in alkalischer, Weinsäure enthaltender Lösung selbst beim Kochen; d) auf der Fällbarkeit des Kupfers durch unterschwefligsaures Natron.

3. Die Trennung des Kupfers vom Wismuth kann geschehen:

a) durch Zusatz von kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss zu der verdünnten Lösung beider, dann Zusatz von Cyankaliumlösung, gelindes Erwärmen und Filtriren. Das Kupfersalz löst sich, während kohlensaures Wismuthoxyd ungelöst bleibt.

b) Man versetzt die salpetersaure Lösung beider Metalle mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak, wobei sich kupferhaltiges kohlensaures Wismuthoxyd abscheidet. Dieses wird noch 1 bis 2 mal gelöst, und abermals durch kohlensaures Ammoniak gefällt, wobei es endlich kupferfrei wird.

c) Man fällt das Wismuth aus der sauren Lösung durch Aetzammoniak. Das sich bildende Ammoniaksalz macht das sich ausscheidende basische Wismuthsalz unlöslich, während das Kupfersalz gelöst bleibt (Berz. Löwe). Auch hier ist zweimalige Fällung nöthig.

4. Die Trennung des Kupfers von Arsen kann geschehen:

a) durch Behandlung der Lösung beider mit Schwefelwasserstoff, dann Digestion des erhaltenen Niederschlags mit Schwefelnatrium-Lösung. Das Schwefelkupfer bleibt ungelöst.

b) Sind beide im festen Zustande vorhanden, so können sie durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel, oder mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron getrennt werden.

c) Man zertheilt die Substanz möglichst fein in Kalilauge und leitet Chlor ein. Das Arsen löst sich auf, während das Kupfer als Oxyd ungelöst bleibt.

d) Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak und setzt schwefelsaure Magnesia zu. Es scheidet sich arsensaure Ammoniak-Magnesia unlöslich ab.

e) Man setzt zur salpetersauren Lösung so lange Ammoniak, als die blaue Fällung sich nicht wieder löst, und bewirkt hierauf durch einen Ueberschuss oxalsauren Ammoniaks die Lösung. Setzt man nun Salz- oder Salpetersäure vorsichtig zu, so schlägt sich in kurzer Zeit das oxalsaure Kupferoxyd fast vollständig nieder. In dem Filtrate wird der Rest des Kupfers von dem Arsen durch Ammoniak und Schwefelammonium abgeschieden. Das oxalsaure Kupferoxyd wird entweder bei + 100° getrocknet, oder geglüht und als Kupferoxyd gewogen (Field). Diese Methode sucht demnach durch vorgängige Abscheidung des grössten Theils des vorhandenen Kupfers die Trennung des Arsens durch Schwefelammonium zu ermöglichen.

Nachweis des Kupfers in organischen Stoffen und bei Vergiftungen.

Da das Kupfer in der Glühhitze nicht flüchtig ist, so können die das Kupfer enthaltenden organischen Stoffe, Gewebe u. s. w. verkohlt und verbrannt werden. Aus der Asche wird das Kupfer mit Salpetersäure gelöst, und, nach Verjagung der überschüssigen Säure, durch Schwefelwasserstoff gefällt. Bei sehr kleinen Mengen dient dann namentlich zur Nachweisung die oben angegebene Anwendung eines Platinschälchens mit metallischem Zink, nachdem man zuvor die Salpetersäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt hat. §. 596.

Sollte jedoch bei einer Vergiftung gleichzeitig auch auf andere, namentlich flüchtige Metalle, wie Quecksilber, Arsen u. s. w. Rücksicht genommen werden müssen, so ist die Aufschliessung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure nach S. 217 vorzunehmen. Der mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wird dabei zuerst mit Schwefelkalium extrahirt, und dann nach dem Auswaschen mit kochender Salpetersäure behandelt, wobei sich Schwefelkupfer und etwaiges Schwefelblei lösen und durch Reagentien erkannt werden können.

Es ist jedoch hierbei zu beachten, dass auch im normalen Zustande der Darmkanal, die Milz und die Leber geringe Mengen von Kupfer (5—10 Milligrmm.) enthalten.

Blei, Pb = 103,57.

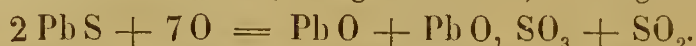
Das Blei gehört mit zu den am längsten bekannten Metallen. Es §. 597.
findet sich nur sehr selten gediegen. Man hat es neben Bleiglanz in Vera Cruz, im Ural, in Murcia und auf Madeira gefunden. Auch das rothe Oxyd findet sich selten, in Sibirien, Badenweiler und in der Eifel. — Dagegen finden sich verbreiteter und in grösseren Quantitäten der Bleiglanz oder Galenit (PbS), das Weissbleierz (PbO, CO_2),

der Bleivitriol (PbO, SO_3), der Pyromorphit ($PbCl + 3[3PbO, PO_5]$); seltner sind Mimetesit ($PbCl + 3[3PbO, AsO_5]$); Gelbbleierz (PbO, MoO_3); Rothbleierz (PbO, CrO_3), Stoltzit (PbO, WoO_3), Vanadinit (PbO, VaO_3), Cotunnit ($PbCl$), Clausthalit ($PbSe$), Altait ($PbTe$).

Das Schwefelblei findet sich endlich auch im Verein mit mehreren anderen Schwefelmetallen, z. B. Schwefelantimon, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth, vor, und bildet mit denselben wohlcharakterisirte Mineralien, z. B. die Bournonite, den Plagionit, Zinkenit u. s. w.

Das häufigste und für die Darstellung des Bleies wichtigste Erz ist der Bleiglanz; ferner das Weissbleierz.

§. 598. Darstellung im Grossen. Diese geschieht a) durch die Röstarbeit, wobei ein Theil des Bleiglanzes durch Erhitzen an der Luft in ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd übergeht, während schweflige Säure als Gas entweicht, und bereits auch ein kleiner Antheil von metallischem Blei (Jungfernblei) erzeugt wird.



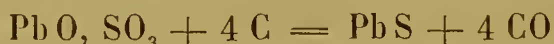
$$2PbS + 7O = PbO + PbO, SO_3 + SO_2.$$

Das Gemenge von Bleioxyd, schwefelsaurem Bleioxyd und unverändertem Bleiglanz, welches in der Regel bei geringerer Erhitzung in Flammöfen erzeugt wird, kann nun mittelst Kohle durch verstärktes Feuer in demselben Flammofen, oder auch im Schachtofen geschmolzen werden, wodurch es theilweise in metallisches Blei (Werkblei) übergeht, während schweflige Säure entweicht und das unzersetzte Schwefelblei sich als sognannter Bleistein abscheidet. Das hiebei sich bildende Blei entsteht theils durch Einwirkung des Bleioxyds auf das Schwefelblei,

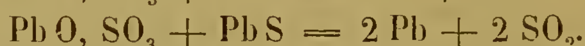


$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2,$$

theils durch Einwirkung von Kohle oder Kohlenoxydgas auf schwefelsaures Bleioxyd, und von Schwefelblei auf schwefelsaures Bleioxyd:



$$PbO, SO_3 + 4C = PbS + 4CO$$



$$PbO, SO_3 + PbS = 2Pb + 2SO_2.$$

Der unzersetzte Bleistein wird dann abermals geröstet und wie oben verschmolzen.

Oft wird bei dem Schmelzprocess auch noch Kalk zugesetzt, wodurch Schwefelcalcium gebildet und eine grössere Menge von Blei reducirt wird.

b) Bei der Niederschlagarbeit wird der ungeröstete Bleiglanz in Schachtöfen mit Eisengranalien (gekörntem Eisen) geschmolzen. $PbS + Fe = FeS + Pb$. Blei und Schwefeleisen sammeln sich in einem am Boden des Schachtofens befindlichen Herde an. Man zieht das oben schwimmende Schwefeleisen ab, und schöpft das Blei mit eisernen Löffeln aus.

c) Auch aus der Bleiglätte (PbO), die bei dem später noch zu beschreibenden Abtreibprocess des Silbers gewonnen wird, reducirt man viel metallisches Blei durch Schmelzen derselben mit Kohle. Es enthält

gewöhnlich Kupfer, heisst Frischblei und die Arbeit nennt man das Glättefrischen.

d) Endlich benutzt man in der neueren Zeit auch das in den Kattundruckereien als Nebenproduct abfallende schwefelsaure Bleioxyd zur Wiedergewinnung von metallischem Blei. Dasselbe liefert in Flammöfen mit Holzkohle verhüttet nach Völkel 60 p. C. Metall, wovon der grössere Theil sogleich rein erhalten wird, während ein kleinerer Theil noch durch Verschmelzen der Schlacken mit Frischschlacken im Krummofen erhalten werden kann.

Während vor etwa 20 Jahren die gesammte europäische Bleiproduction nur etwa 800,000 Centner betrug, producirt jetzt England allein jährlich über 1 Million Centner; Spanien eine halbe Million, und die übrigen europäischen Länder etwa 400,000 Centner.

Die Verwendung des Bleies im Grossen geschieht hauptsächlich zu Röhren für Wasser- und Gasleitungen, zur Ausscheidung von Gold und Silber aus ihren Erzen, zu Pfannen und Kammern für englische Schwefelsäurefabrikation, zu Schrot und Kugeln, zu Tabaksfolie, zu Legirungen, zur Bleiweissbereitung, zu Chromgelb, zur Darstellung von Krystallglas u. s. w. Das Zollpfund Blei kostet etwa 10 Kreuzer oder $2^2/_3$ Sgr.

Bei der Anwendung der Bleiröhren zu Wasserleitungen ist es von Wichtigkeit, dass das Wasser nicht viel Chlorverbindungen und salpetersaure Salze enthalte, indem diese, ebenso wie eine grössere Menge kohlensaurer Alkalien und freier Kohlensäure, die Auflösung des Bleies begünstigen. Hemmend auf den Uebergang von Blei in das Wasser wirken dagegen schwefelsaurer Kalk und kohlensaurer Kalk.

Dass endlich bei der Verpackung von Schnupftabak in Bleifolie der Tabak selbst allmählig bleihaltig werde, und einen höchst nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit ausüben könne, haben eine Anzahl neuerer Erfahrungen mit Sicherheit ergeben.

Zur Darstellung von chemisch reinem Blei kann man entweder das leicht rein zu erhaltende schwefelsaure Bleioxyd mit der Hälfte seines Gewichts Potasche und mit $^1/_8$ Kohle gemischt schmelzen; oder man reducirt reines, durch Glühen von krystallisirtem salpetersaurem Bleioxyd erhaltenes Oxyd mit Kohle.

Eigenschaften. Das reine Blei besitzt eine bläulichgraue Farbe, §. 599.
ist frisch angeschnitten oder geschmolzen von starkem Metallglanz, sehr weich, und abfärbend. Der Luft einige Zeit ausgesetzt, überzieht es sich mit einer Schichte von weisslichem kohlensaurem Bleioxyd. Beim Erhitzen an der Luft wandelt es sich leicht in gelbes Oxyd um. Es lässt sich in ziemlich dünne Blätter auswalzen, aber nicht leicht zu dünnem Draht ziehen. Es besitzt fast keinen Metallklang.

Bei sehr langsamem Erkalten kann es in Oktaedern krystallisiren (Hausmann). Sein spec. Gewicht ist im krystallisirten Zustande 11,254 und wenn es im geschmolzenen Zustande in Wasser gegossen wird, 11,363 (Deville). Sein Schmelzpunkt liegt zwischen + 326° und + 334° C.

In der Weissglühhitze verdampft es. — In luftfreiem Wasser bleibt es ohne Veränderung, während es bei Luftzutritt sich rasch oxydirt und Kohlensäure und Wasser aufnimmt. — Von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst, von Salzsäure und Schwefelsäure nur beim Kochen, und in geringer Menge. Mit Chlor, Arsen, Phosphor und Schwefel verbindet es sich direct, namentlich bei erhöhter Temperatur.

Das Blei legirt sich leicht mit anderen Metallen; selbst mit Eisen legirt hat man es in der neueren Zeit in einem Hohofenproduct, in Würfeln krystallisirt, gefunden. Am wichtigsten sind seine Legirungen mit Zinn, Wismuth und Antimon, von denen später bei diesen Metallen die Rede sein wird.

Verbindungen des Bleies mit Sauerstoff und Säuren.

Das Blei verbindet sich mit Sauerstoff in 4 Verhältnissen:

a) Bleisuboxyd = Pb_2O, c) Bleihyperoxydul = Pb_2O_3,
b) Bleioxyd = PbO, d) Bleihyperoxyd = PbO_2.

Von diesen ist nur das Bleioxyd basischer Natur und im Stande, mit den Säuren Salze zu bilden.

§. 600. a) Das Bleisuboxyd, Pb_2O, entsteht durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd bei abgehaltener Luft bis + 300° C. Es bildet ein sammtschwarzes Pulver, welches durch Säuren und kaustische Alkalien in Bleioxyd und metallisches Blei zersetzt wird.

§. 601. b) Bleioxyd, $PbO = \frac{\begin{matrix}92{,}83\ Pb\\ 7{,}17\ O\end{matrix}}{100{,}00}$, Plumbum oxydatum, Massicot, Bleiglätte, Lithargyrum im halbgeschmolzenen und Bleiglas (Vitrum plumbi) im ganz geschmolzenen Zustande.

Man erhält das Bleioxyd entweder durch Erhitzen des Metalls bei vollem Zutritt der Luft, oder durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Bleioxyd.

Im Falle bei der Darstellung keine zu hohe, bis zum Schmelzen des Oxydes gehende Temperatur stattfand, bildet das Bleioxyd ein gelbes Pulver (Massicot). Wird aber die Temperatur der Masse gesteigert, so schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen, röthlich-gelben Masse (Glätte), oder bei noch höherer Temperatur zu einem honiggelben durchsichtigen Glas erstarrt. — Mit Kieselsäure verbindet sich das Bleioxyd beim Schmelzen zu einem leichtflüssigen Glase. Daher durchlöchert es die Thontiegel, wenn es in denselben geschmolzen wird. — In Wasser ist das Bleioxyd fast unlöslich, in kaustischen Alkalien löst es sich gleich dem Zinkoxyd auf. Aus warm gesättigten Lösungen in Alkali scheidet sich beim Abdampfen ein Theil in gelben oder braungelben wasserfreien Krystallblättchen ab.

Zum pharmazeutisch-medicinischen Gebrauche wird meistens das Lithargyrum, oder Oxydum plumbi semifusum verwendet, welches, je nachdem es mehr gefärbt oder blässer ist, den Namen Gold- oder Silberglätte führt, und meistens ein Hüttenproduct, in der Form rothgelber, glänzender Krystallschüppchen ist. Man achte darauf, dass das zum medicinischen Gebrauch bestimmte Präparat möglichst kupferfrei sei, und nicht zu viel kohlensaures Bleioxyd enthalte. — Beide Verunreinigungen erkennt man bei der Auflösung mit Salpetersäure, und zwar die Kohlensäure am Aufbrausen, das Kupfer an der bläulichen Färbung der Lösung und an der röthlichen Färbung des Niederschlages mit Ferrocyankalium.

Die Bleiglätte dient zur Bereitung verschiedener Pflaster (Emplastrum Litharg. simplex et compositum), Cerate (Ceratum Saturni) und anderer Präparate.

Auch ist sie ein Bestandtheil der Töpferglasur (vergl. S. 356) und daher in sanitätspolizeilicher Hinsicht zu beachten.

Bleioxydhydrat von der Formel 3 PbO, HO entsteht in Form glänzender durchsichtiger Oktaeder, wenn eine erwärmte verdünnte Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, längere Zeit bei mittlerer Temperatur erhalten wird.

Bleioxydsalze.

Das Bleioxyd, PbO, ist eine ziemlich starke Basis, obschon es sich andererseits auch mit starken Basen, wie Kali und Natron, zu verbinden im Stande ist. Es bildet gern basische Salze, welche theils unlöslich sind, theils löslich, und im letzteren Falle gleich dem reinen Bleioxyd alkalisch reagiren. Die Bleisalze sind sämmtlich giftig, namentlich aber diejenigen, welche im Organismus lösliche Verbindungen bilden können, was fast bei allen, vielleicht mit Ausnahme des schwefelsauren Bleioxyds, der Fall zu sein scheint. Man wendet daher auch in den Bleiweissfabriken Schwefelsäure-Limonade als Präservativmittel gegen die Bleikolik an. §. 602.

Die wichtigsten hierher gehörenden Bleioxydsalze sind:

1. Das schwefelsaure Bleioxyd, $PbO, SO_3 = \begin{array}{r} 73{,}61\ PbO \\ 26{,}39\ SO_3 \\ \hline 100{,}00, \end{array}$ §. 603.

Plumbum sulfuricum, entsteht beim Zusammentreffen von Bleioxyd mit Schwefelsäure, oder von Bleihyperoxyd mit schwefliger Säure, oder von Bleisalzen mit freier Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen.

Man erhält es im Grossen gewöhnlich in den Kattundruckereien als Nebenproduct bei der Darstellung der essigsauren Thonerde aus Alaun und Bleizucker (essigsaurem Bleioxyd), bei der Darstellung der freien Essigsäure u. s. w.

Weisses, krystallinisches, in Wasser und namentlich in verdünnter Schwefelsäure fast unlösliches, in kochenden concentrirten Mineralsäuren in geringer Menge lösliches Pulver.

In Ammoniak-Salzen, namentlich in essigsaurem und weinsaurem Ammoniak, nebst überschüssigem Ammoniak, ferner in neutralem weinsaurem Kali löst es sich reichlich auf, ebenso in heisser Kali- oder Natronlauge. Aus diesen Lösungen wird es durch überschüssige Schwefelsäure fast vollständig wieder gefällt.

Die Lösungen der kohlensauren Alkalien zersetzen es schon bei gewöhnlicher Temperatur in kohlensaures Bleioxyd, von welchem sich geringe Mengen in dem kohlensauren Alkali lösen. Bei gelindem Glühen verändert es sich nicht; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und wird dann durch Kohle, Schwefelblei u. s. w. zersetzt (vergl. oben bei der Darstellung des metallischen Bleies). Cyankalium reducirt metallisches Blei daraus. Durch Schwefelammonium wird es in Schwefelblei umgewandelt.

§. 604. 2. Das phosphorsaure Bleioxyd kann von der Formel $3 PbO, PO_5$, oder $2 PbO, HO, PO_5$ erhalten werden, je nachdem eine neutrale oder schwach saure Lösung des Bleisalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron oder freier Phosphorsäure gefällt wird. Der Niederschlag ist weiss, in Salpetersäure leicht löslich, unlöslich in Essigsäure. Er schmilzt vor dem Löthrohr zu einer klaren, schwach gelblich gefärbten Perle, die beim Erkalten krystallinische Flächen annimmt. Auch das pyro- und metaphosphorsaure Natron wirken auf Bleisalzlösungen fällend, und bilden entsprechend zusammengesetzte Verbindungen in Form weisser, in Salpetersäure löslicher Niederschläge. Schwefelsäure zersetzt diese Verbindungen unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd.

§. 605. 3. Kohlensaures Bleioxyd, $PbO, CO_2 = \begin{array}{r} 83{,}52\ PbO \\ 16{,}48\ CO_2 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, kommt im neutralen Zustande krystallisirt als Weissbleierz vor, lässt sich jedoch künstlich nur schwer rein erhalten. Am reinsten wird es nach Phillips erhalten, wenn zu heissen Lösungen von kohlensaurem Natron ebenfalls heisse Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd in der Art gebracht werden, dass letzteres Salz in geringem Ueberschuss vorhanden ist.

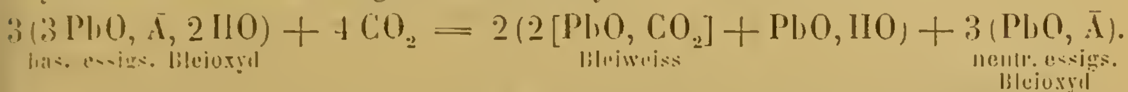
Nach H. Rose geben äquivalente Mengen von salpetersaurem Bleioxyd und kohlensaurem Natron, in concentrirtem Zustande kalt auf einander wirkend, die Verbindung $6 (PbO, CO_2) + PbO, HO + HO$, während verdünnte, kalte, oder concentrirte heisse Lösungen die Verbindung $5 (PbO, CO_2) + PbO, HO$, verdünnte heisse Lösungen $3 (PbO, CO_2) + PbO, HO$ und ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron die Verbindung $2 (PbO, CO_2) + PbO, HO$, jedoch etwas natronhaltig liefern.

Alle diese Fällungen von Bleisalzen mit kohlensauren Alkalien besitzen mehr oder minder krystallinische Beschaffenheit nach dem Aus-

waschen, und, wie es scheint, in Folge dessen eine gewisse Durchsichtigkeit, d. h. als Farben keine Deckkraft.

Anders verhalten sich in letzterer Hinsicht die unter dem Namen Bleiweiss, Cerussa, im Handel vorkommenden Modificationen des basisch kohlensauren Bleioxyds, die sich durch eine bedeutende Deckkraft, d. h. die Fähigkeit auszeichnen, mittelst eines Bindemittels, z. B. Leim oder Firniss, auf die Oberfläche anderer Körper aufgetragen, die natürliche Farbe derselben leicht und völlig zu maskiren.

Man unterscheidet im Handel französisches, holländisches und englisches Bleiweiss. Das Princip der Darstellung ist für alle 3 Methoden dasselbe, und beruht auf der Umwandlung des basisch essigsauren Bleioxyds durch freie Kohlensäure in basisch kohlensaures Bleioxyd und neutrales essigsaures Bleioxyd.



$$\underset{\text{bas. essigs. Bleioxyd}}{3(3\,PbO, \bar{A}, 2\,HO)} + 4\,CO_2 = \underset{\text{Bleiweiss}}{2(2[PbO, CO_2] + PbO, HO)} + \underset{\text{neutr. essigs. Bleioxyd}}{3(PbO, \bar{A})}.$$

Nach der französischen Methode wird Essig mit Bleiglätte im Ueberschuss digerirt, in die erhaltene Lösung Kohlensäure als Gas geleitet, und der Bleiweissniederschlag von dem gelöst bleibenden neutralen essigsauren Bleioxyd durch Abgiessen getrennt. Das neutrale essigsaure Bleioxyd mit neuer Bleiglätte digerirt gibt abermals basisches Salz, welches wieder durch Kohlensäure zersetzt wird u. s. w.

Nach der holländischen Methode lässt man gleichzeitig Essigsäuredämpfe und Kohlensäure auf spiralförmig gerollte Bleiplatten in mässiger Wärme einwirken, indem die, die Essigsäure enthaltenden Töpfe in ein Mistbeet eingegraben, und die Bleiplatten oberhalb derselben angebracht werden. Der gährende Mist gibt die Wärme und die Kohlensäure. Durch Aufrollen der Bleiplatten springt das gebildete Bleiweiss (Schieferweiss) ab. In der neueren Zeit hat man anstatt der Mistbeete geheizte Kammern, und einen Kohlensäurestrom nebst Essigsäuredämpfen in Anwendung gebracht.

Nach der englischen Methode feuchtet man Bleiglätte mit einer Bleizuckerlösung an und leitet über das Gemenge unter fortwährendem Umrühren Kohlensäure, welche durch Verbrennen von Koks erzeugt wird. 99 Theile Glätte werden durch 1 Theil Bleizucker auf diesem Wege schnell und gut in Bleiweiss verwandelt, welches schliesslich mit Wasser gewaschen wird.

In der neueren Zeit hat man auch angefangen, das schwefelsaure Bleioxyd und das Chlorblei in Bleiweiss umzuwandeln.

Das meiste im Handel vorkommende Bleiweiss ist gegenwärtig mit Schwerspath von 30 bis 72 p. C. gemischt. Beim Auflösen eines solchen Bleiweisses in Salpetersäure bleibt der Schwerspath als unlöslicher Rückstand zurück, der beim Glühen mit Kohle und Zusatz von Salzsäure

Schwefelwasserstoff entwickelt und in der Lösung die Reactionen der Barytsalze darbietet.

Reines Bleiweiss ist von blendend weisser Farbe, unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und Essigsäure, von 6,5 spec. Gewicht und einem Gehalte von 83,7 bis 86,7 p. C. Bleioxyd. Die feinste Sorte ist das Kremserweiss, welches gewöhnlich mittelst Gummi in Täfelchen geformt wird.

Man wendet es hauptsächlich als Malerfarbe an, wo es jedoch den Nachtheil hat, durch Schwefelwasserstoff schwarz zu werden, weshalb in der neueren Zeit das Zinkweiss (ZkO) häufig anstatt des Bleiweisses in Anwendung kommt.

Das in der Pharmazie unter den Namen Cerussa, oder Plumbum hydrico-carbonicum zur Bereitung von Pflastern und Bleisalben in Anwendung kommende Präparat ist das käufliche Bleiweiss Es muss aber zu diesem Behufe frei von fremden Beimischungen, wie Schwerspath, Gyps, Kreide, schwefelsaurem Bleioxyd u. s. w., sein, und sich daher sowohl in verdünnter Salpetersäure, als auch in Kalilauge, ohne Rückstand lösen. Das Unguent. Cerussae besteht nach der bair. und preuss. Pharmakopöe aus 1 Bleiweiss und 2 Schweinefett; nach der sächs. aus 1 Bleiweiss und $1\frac{1}{2}$ Fett; nach der östr. aus 5 Schweinefett, 3 Bleiweiss und 1 Emplastrum Cerussae.

§. 606. 4. Kieselsaures Bleioxyd bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Krystallglases, des Flintglases und der gewöhnlichen Töpferglasur. Die Bleioxyd enthaltenden Gläser sind leicht schmelzbar, schwer, ziemlich weich und lichtbrechend.

§. 607. 5. Salpetersaures Bleioxyd, $PbO, NO_5 = \frac{\begin{array}{r}67{,}38\ PbO\\ 32{,}62\ NO_5\end{array}}{100{,}00}$, Plumbum nitricum, entsteht durch Auflösen des Metalls, des Oxyds oder kohlensauren Salzes in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation.

Es bildet reguläre Oktaeder, die bald durchsichtig, bald opak und stets wasserfrei sind. Erstere bilden sich bei langsamem Verdunsten kalter Lösungen, letztere bei Abkühlung warm gesättigter Lösungen. Es ist in $2\frac{1}{2}$ Thl Wasser von 0°, in 2 Thl. von $+10°$ und in 0,7 von 100° löslich, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen liefert es NO_4 und O und im Rückstande bleibt Bleioxyd. (Vergl. §. 308.)

Salpetersäure und Bleioxyd bilden auch einige basische, schwerer lösliche Verbindungen, mit 2, 3, 4 und 6 Aequiv. PbO.

---

§. 608. c) Bleihyperoxydul, $Pb_2O_3 = \frac{\begin{array}{r}89{,}62\ Pb\\ 10{,}38\ O\end{array}}{100{,}00}$, auch Bleisesquioxyd genannt, bildet sich, wenn eine Lösung von Bleioxyd in Aetz-

natron mit unterchlorigsaurem Natron versetzt wird. Die Lösung färbt sich gelb und es scheidet sich ein gelbrother Niederschlag aus. (Bei Anwendung eines Ueberschusses von unterchlorigsaurem Natron entsteht Bleihyperoxyd.) Der Niederschlag verliert bei + 140° im trocknen Luftstrom noch nicht alles Wasser. Säuren zersetzen denselben in PbO_2 und Bleioxydsalz.

Wichtiger als diese noch wenig gekannte Verbindung ist die unter dem Namen:

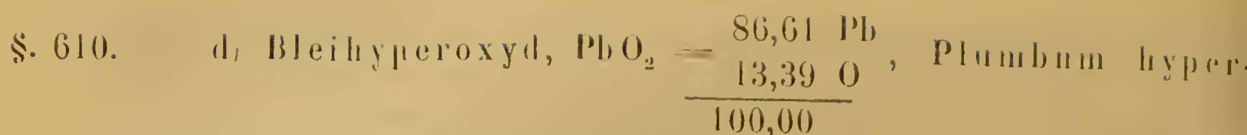
Mennige oder rothes Bleihyperoxydul schon längst bekannte §. 609.
Verbindung, deren Zusammensetzung nach Jacquelain Pb_3O_4 oder nach Mulder Pb_4O_5 ist.

Man stellt die Mennige im Grossen dar, indem man Massicot oder kohlensaures Bleioxyd längere Zeit in einem Flammofen bei Luftzutritt bis nahe zum Schmelzpunkte erhitzt, und dann sehr langsam erkalten lässt.

Es ist ein lebhaft scharlachrothes Pulver, welches beim Erhitzen eine dunklere bis violette Farbe annimmt, beim Glühen aber Sauerstoff abgibt und zu Bleioxyd wird. In Wasser ist es unlöslich; durch Einwirkung von Salpetersäure scheidet sich Bleihyperoxyd (PbO_2) ab und es löst sich Bleioxyd in der Salpetersäure auf. Dieses Verhalten lässt schliessen, dass die Mennige eine intermediäre Verbindung aus $2PbO$ und PbO_2, oder aus Pb_2O_3 und PbO, oder aus $3PbO + PbO_2$ ist. Durch Schwefelsäure wird die Mennige unter Sauerstoffentwicklung in schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt. Ganz concentrirte Essigsäure löst bei + 40° die Mennige vollständig auf; es scheiden sich beim Erkalten vierseitige Prismen von der Zusammensetzung $PbO_2, 3\bar{A}$ aus, die sowohl an der Luft, als auch mit Wasser zusammenkommend, sich in Essigsäure und Bleisuperoxyd zersetzen. Die essigsaure Lösung der Mennige selbst wird daher, sowohl beim Stehen, als auch bei Zumischung von Wasser, in Bleihyperoxyd und essigsaures Bleioxyd zersetzt, und bei Zumischung von ammoniakhaltigem Wasser schlägt sich rothbraunes Bleihyperoxydul (Pb_2O_3) nieder (Jacquelain). Diese Lösungen des Bleihyperoxydes finden nach Schoenbein nicht nur mit concentrirter Essigsäure, sondern auch mit Phosphorsäure statt, und die Lösungen wirken so stark oxydirend, wie freier ozonisirter Sauerstoff. In höherer Temperatur zersetzen sich diese Lösungen sehr rasch.

Die Mennige findet Anwendung in der Färberei, ferner in der Glasbereitung, zur Verfertigung von Kitten und in der Arzneikunde.

In letzterer Hinsicht ist darauf zu sehen, dass dieselbe kupferfrei sei, und nicht verfälscht mit Ziegelmehl. Sie dient zur Bereitung von Pflastern (Emplastrum noricum), und ist unter dem Namen Minium, oder Plumbum hyperoxydatum rubrum bekannt.



§. 610. d) **Bleihyperoxyd**, $PbO_2 = \frac{\begin{array}{r}86{,}61\ Pb\\ 13{,}39\ O\end{array}}{100{,}00}$, *Plumbum hyperoxydatum fuscum*, **Bleisäure**.

Man stellt es entweder aus der Mennige dar, die man mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wobei sich Bleioxyd löst und Hyperoxyd ungelöst bleibt; oder man fällt nach Wöhler 4 Theile krystallisirtes essigsaures Bleioxyd mit einer Lösung von 3½ Theil krystallisirtem kohlensaurem Natron und leitet so lange Chlorgas in die breiige Masse, bis alles kohlensaure Bleioxyd zu dunkelbraunem Hyperoxyd geworden ist; oder man kocht Bleiweiss, oder auch frisch gefälltes Chlorblei, oder eine angesäuerte concentrirte Lösung von Bleizucker mit frisch bereiteter, klarer, öfters erneuerter Chlorkalklösung, bis die Masse dunkelbraun geworden ist, und wäscht gut aus.

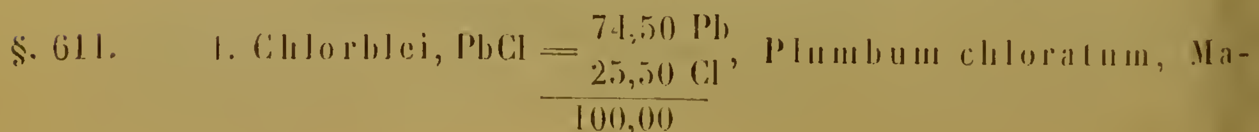
Man kann es auch durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kali und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhalten.

Das Bleihyperoxyd ist unlöslich in Wasser, dunkelbraun; in der Glühhitze wird es zu Mennige oder Bleioxyd. Es oxydirt sehr energisch die schweflige Säure zu Schwefelsäure, das Ammoniak zu salpetersaurem Ammoniak. Viele organische Stoffe werden durch Kochen mit demselben zersetzt, z. B. Harnsäure. Mit wenig Schwefel zusammengerieben, bringt es denselben zur Entzündung.

Nach Fremy verbindet sich dieses Oxyd auch mit Basen, und zwar bildet es mit Kali eine in farblosen Würfeln krystallisirende Verbindung, die ohne Zersetzung in alkalischer Flüssigkeit gekocht werden kann, mit reinem Wasser sich aber alsbald zersetzt. Fremy nennt daher die Verbindung **Bleisäure**, und das Kalisalz soll die Formel $KO, PbO_2, 3\ HO$ besitzen. Man erhält letzteres durch Kochen von ganz reinem, mit Salpetersäure ausgekochtem Bleihyperoxyd, mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung in einem silbernen Tiegel, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Salpetersäure zusammengebracht, reichlich das braune Oxyd liefert. Man nimmt nun den Tiegel vom Feuer, giesst einige Gramme Wasser hinzu und decantirt nun die Lösung. Beim langsamen Erkalten soll sich das Salz in schönen Krystallen ausscheiden.

Auch mit Natron kann man eine analoge Verbindung erhalten. Die übrigen bleisauren Salze sind unlöslich.

Verbindungen des Bleies mit Chlor, Jod, Schwefel.



§. 611. 1. **Chlorblei**, $PbCl = \frac{\begin{array}{r}74{,}50\ Pb\\ 25{,}50\ Cl\end{array}}{100{,}00}$, *Plumbum chloratum*, Ma-

gisterium Saturni, kommt im Mineralreich als Cotunnit vor, und bildet sich künstlich sowohl durch directe Vereinigung der Elemente, als auch durch Einwirkung von Salzsäure und löslichen Chlormetallen auf Bleioxyd und seine Salze. Selbst das unlösliche Schwefelblei und das schwefelsaure Bleioxyd geben beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Chlorblei.

Es scheidet sich das Chlorblei entweder als schwerer, krystallinischer Niederschlag aus concentrirten Bleilösungen auf Zusatz von Salzsäure oder Chlormetallen aus, oder es krystallisirt aus heissen verdünnten Lösungen beim Erkalten in hexaedrischen Prismen. Es ist in etwa 33 Theilen kochenden und in 135 Theilen kalten Wassers löslich, weniger leicht in solchem, welches etwas freie Salzsäure oder Salpetersäure enthält. In Alkohol ist es ganz unlöslich. Die Lösung desselben in concentrirter Salzsäure wird durch Wasser gefällt.

Bei erhöhter Temperatur schmilzt es, bei noch höherer verflüchtigt es sich, namentlich bei Luftzutritt, unter theilweiser Zersetzung in basisches Chlorblei.

Solcher basischen Bleichloride, auch Oxychloride genannt, gibt es mehrere, die zum Theil technisch wichtig sind. Pattinson hat sich in England ein Verfahren patentiren lassen, wodurch er ein basisches Chlorblei von der Formel $PbCl + PbO, HO$ als Ersatzmittel für Bleiweiss erzeugt. Er vermischt zu diesem Zwecke eine heisse Lösung von Chlorblei in Wasser mit dem gleichen Volum kalt gesättigten Kalkwassers. — Eine andere, schon lange bekannte Verbindung dieser Art ist das sogenannte Cassler Gelb oder Turner-Gelb $PbCl + 7\,PbO$, welches entweder durch Zusammenschmelzen von Chlorblei mit Bleiglätte, oder durch Schmelzen von 10 Thl. Bleiglätte mit 1 Thl. Salmiak dargestellt wird. — Beim Mischen von basisch essigsaurem Blei mit Kochsalz fällt ein Oxychlorid von der Formel $PbCl + 5\,PbO$ nieder.

Auch natürlich findet sich ein Oxychlorid, $PbCl + 2\,PbO$, Mendipit genannt, und eine Verbindung aus $PbCl + PbO, CO_2$, das Hornbleierz oder Kerasin.

Nach den Angaben von Sobrero und Selmi, dann von Rivot, Beudant und Daguin soll auch ein zweifach Chlorblei von der Formel $PbCl_2$ erhalten werden können, und zwar nach letzteren Chemikern durch Auflösen von Bleihyperoxyd in kalter verdünnter Salzsäure. Die Lösung erfolge ohne Gasentwicklung. Die rosenrothe Flüssigkeit gebe mit Alkalien unverändertes Bleihyperoxyd, und im Vacuum über concentrirtem Aetzkali neben Krystallen von Chlorblei noch andere, die wahrscheinlich $PbCl_2$ seien.

2. Jodblei, $PbJ = \frac{44{,}94\ Pb}{55{,}06\ J}$ (100,00), bildet sich als lebhaft citronengelber §. 612.

Niederschlag, wenn ein lösliches Bleisalz mit Jodkalium gefällt wird. Löst sich in 1235 Th. kalten und 194 Th. kochenden Wassers, und krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in prachtvollen goldglänzenden Blättchen.

Das Jodblei kann sich mit Bleioxyd, mit Chlorblei, mit Jodwasserstoffsäure, mit Jodmetallen und mit kohlensaurem Bleioxyd verbinden. Eine Verbindung aus 4 Aequiv. kohlensaurem Bleioxyd und basischem Jodblei soll nach Filhol blau gefärbt sein.

§. 613. 3. Schwefelblei, PbS = $\begin{array}{r} 86{,}61 \text{ Pb} \\ 13{,}39 \text{ S} \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, findet sich natürlich als Bleiglanz, und entsteht künstlich entweder durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Schwefel mit 3 Thl. Blei, oder durch Fällen von gelösten Bleiverbindungen mit Schwefelwasserstoff oder löslichen Schwefelmetallen. Das nach ersterer Methode erhaltene Schwefelblei ist eine schwere, graue, glänzende, krystallinische und bei langsamer Bildung in Würfeln, gleich dem Bleiglanz, krystallisirende Masse. Letzteres ist ein schwarzer, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslicher Niederschlag. An der Luft oxydirt sich das Schwefelblei im feuchten Zustande nur dann, wenn dieselbe ozonhaltig ist. Es löst sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung, in kochender concentrirter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und unter Bildung von schwefelsaurem und salpetersaurem Bleioxyd, in Königswasser unter Bildung von Chlorblei und schwefelsaurem Bleioxyd. In einer heissen, stark alkalischen Flüssigkeit zertheilt, wird es durch eingeleitetes Chlor in unlösliches Bleihyperoxyd und in schwefelsaures Alkali verwandelt.

§. 614. 4. Chlorschwefelblei von wechselnder Zusammensetzung entsteht, wenn man eine verdünnte, freie Salzsäure enthaltende Auflösung eines Bleisalzes mit wenig Schwefelwasserstoff zusammenbringt; oder wenn man frisch gefälltes Schwefelblei mit einer Auflösung von Chlorblei digerirt.

Der sich bildende Niederschlag besitzt eine rothe Farbe, die durch weiteres Hinzukommen von Schwefelwasserstoff in's Schwarze übergeht, indem sich reines Schwefelblei und freie Salzsäure bilden.

Analytisches Verhalten der Bleiverbindungen.

§. 615. 1. Das metallische Blei, seine Oxyde und seine Schwefel-Verbindung sind durch das oben darüber Mitgetheilte vollständig charakterisirt, und nach der Ueberführung in lösliche Bleiverbindungen durch die sogleich anzugebenden Reactionen leicht zu erkennen.

2. Unter den gewöhnlich vorkommenden Bleisalzen sind es hauptsächlich nur das essigsaure und das salpetersaure Salz, welche im Wasser leicht löslich sind, während neutrales Chlorblei schwer löslich ist, und basisches Chlorblei, Schwefelblei, schwefelsaures Bleioxyd in Wasser und kalten Säuren fast unlöslich sind, kohlensaures Bleioxyd und Bleioxydhydrat, so wie das phosphorsaure Bleioxyd dagegen in Salpetersäure sich leicht lösen.

Um Blei in Auflösungen überhaupt zu erkennen, dienen folgende Reactionen: §. 616.

a) Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelalkalimetalle fällen aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen schwarzes Schwefelblei, dessen Eigenschaften oben S. 478 beschrieben sind. Bei sehr verdünnten salzsauren Lösungen bewirkt Schwefelwasserstoff anfänglich eine Fällung von rothem Chlorschwefelblei. Lösungen, die einen bedeutenden Ueberschuss von freier Salzsäure oder Salpetersäure im concentrirten Zustande enthalten, geben namentlich in der Wärme mit Schwefelwasserstoffgas keine Fällung, wohl aber durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser, oder nach Abstumpfung der Säure durch Alkali. Auch in Wasser unlösliche Bleiverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelblei zersetzt.

b) Kaustische Alkalien fällen weisse basische Salze. Ein Ueberschuss von Kali oder Natron löst den Niederschlag auf. Ammoniak fällt essigsaures Blei erst nach längerem Stehen.

c) Salzsäure und lösliche Chlormetalle geben in nicht zu verdünnten Lösungen weisse Niederschläge von Chlorblei, die in kochendem Wasser sich lösen und beim Erkalten krystallisirtes Chlorblei liefern. Ammoniak löst das Chlorblei nicht auf, sondern verwandelt es in sehr schwer lösliches basisches Chlorblei ($PbCl + 3\,PbO + HO$).

d) Jodkalium fällt aus neutralen Lösungen gelbes, in kochendem Wasser lösliches Jodblei.

e) Phosphorsaures Natron fällt aus neutralen und essigsauren Lösungen weisses, in Salpetersäure und in Aetzkali lösliches phosphorsaures Bleioxyd.

f) Chromsaures Kali gibt gelbes chromsaures Bleioxyd, löslich in Kali, unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Das chromsaure Bleioxyd wird durch Kochen mit Salzsäure nur langsam zersetzt, schneller, unter Bildung von Chromchlorid und Chlorblei, beim Kochen mit Salzsäure und Weingeist.

g) Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze geben in den Bleisalzlösungen weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast

unlösliche Niederschläge von schwefelsaurem Bleioxyd. (Vergl. oben S. 471.)

h) Unterschwefligsaures Natron gibt in neutralen und schwach sauren Bleilösungen einen weissen, schnell krystallinisch werdenden Niederschlag von unterschwefligsaurem Bleioxyd. Neutrale Lösungen werden dadurch fast vollständig gefällt. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag wieder auf. Kocht man mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron und etwas freier Säure, so geht ein Theil des Bleies in schwarzes Schwefelblei über.

i) Zink fällt aus den Bleisalzlösungen metallisches Blei in der Form einer grauen, schwammigen Masse.

k) Alle Bleiverbindungen geben mit Soda und Kohle vor dem Löthrohr einen gelben Kohlenbeschlag und ein weiches, dehnbares Metallkorn.

Die quantitative Bestimmung des Bleies geschieht in der Form a) von reinem Bleioxyd, b) von schwefelsaurem Bleioxyd, oder c) von chromsaurem Bleioxyd, oder d) auf maassanalytischem Wege.

§. 617. ad a) Behufs der Bestimmung als Bleioxyd fällt man entweder mit einer Mischung von kohlensaurem Ammoniak und Aetzammoniak, oder mit Aetzammoniak und oxalsaurem Ammoniak. Die erhaltenen Niederschläge werden gut ausgewaschen, nach dem Trocknen das Filter zuerst für sich unter Zutritt der Luft verbrannt, hierauf die erhaltene Asche dem Niederschlage zugesetzt, und nun das Ganze bei Luftzutritt geglüht, bis es vollständig in gelbes Oxyd umgewandelt ist, und an Gewicht nicht mehr abnimmt.

Ist das Blei in Verbindung mit organischen Stoffen zu bestimmen, so werden dieselben nach dem Wiegen in einem kleinen Porzellanschälchen vorsichtig erhitzt und zuletzt geglüht. Das erhaltene Gemenge von Bleioxyd und metallischem Blei wird mit trocknem salpetersaurem Ammoniak bestreut und unter allmähliger Erhöhung der Temperatur schliesslich bis zum Glühen erhitzt. Es entweichen dabei rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Sollte das einmalige Glühen mit salpetersaurem Ammoniak noch nicht alles Blei in Bleioxyd verwandelt haben, so muss es noch einmal wiederholt werden, bis keine Gewichtsänderung mehr stattfindet.

§. 618. ad b) Bei der Bestimmung als schwefelsaures Bleioxyd fällt man die nicht zu verdünnte, am besten von Ammoniaksalzen freie Flüssigkeit mit überschüssiger reiner (bleifreier) Schwefelsäure. Zweckmässig ist es, im Falle es angeht, ein gleiches oder doppeltes Volumen Weingeist zuzusetzen. Man lässt einige Zeit stehen, filtrirt dann das schwefelsaure Bleioxyd ab, und wäscht es mit einer Mischung aus Wasser und

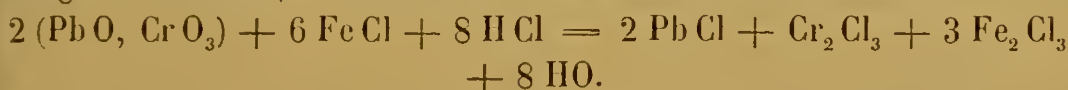
Weingeist aus. Nach dem Trocknen glüht man den Niederschlag in einem Porzellanschälchen, und fügt die Asche des für sich verbrannten Filters hinzu. Sind keine anderen Stoffe vorhanden, so kann man auch die Bleilösung mit Schwefelsäure zur Trockne verdampfen und im gewogenen Schälchen glühen.

Hat man das Blei als Schwefelblei durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt, so kann dasselbe wegen mit niedergefallenen Schwefels in der Regel nicht für sich gewogen werden. Man wandelt es daher nach dem Auswaschen durch rauchende Salpetersäure und einige Tropfen reiner Schwefelsäure in schwefelsaures Bleioxyd um, verdampft den Ueberschuss der Säure und glüht zuletzt.

Die Bestimmung des Bleies als Schwefelblei ist wegen mannichfacher Fehlerquellen nicht sehr zu empfehlen.

ad c) Die Bestimmung als chromsaures Bleioxyd geschieht §. 619.
dadurch, dass man die neutrale oder schwach saure Lösung, welcher letzteren man, im Falle die freie Säure Salpetersäure ist, essigsaures Natron zusetzt, in überschüssige neutrale chromsaure Kalilösung giesst, längere Zeit digerirt, filtrirt, auswäscht und bei 100° C. trocknet. Es enthält 68,72 p. C. Bleioxyd.

ad d) Anstatt das chromsaure Bleioxyd zu trocknen und zu wiegen, §. 620.
hat Schwarz vorgeschlagen, dasselbe mit einer titrirten gemessenen sauren Eisenchlorürlösung zu behandeln, mit welcher sich dasselbe vollständig in Chlorblei, Chromchlorid und Eisenchlorid umsetzt.



$$2\,(PbO,\ CrO_3) + 6\,FeCl + 8\,HCl = 2\,PbCl + Cr_2Cl_3 + 3\,Fe_2Cl_3 + 8\,HO.$$

Da hierbei auf je 1 Aequiv. CrO_3 oder PbO je 3 Aequiv. Eisen in Eisenchlorid verwandelt werden, so hat man nur mittelst übermangansauren Kali's die Menge des noch als Chlorür vorhandenen Eisens zu bestimmen, um aus der Differenz desselben mit der des ursprünglich vorhanden gewesenen Eisenchlorürs die Menge des durch die Chromsäure höher oxydirten Eisens zu finden. Je 3 Aequiv. Fe = 84 entsprechen 1 Aequiv. Pb = 103,57.

Eine andere maassanalytische Bestimmungsweise ist zuerst von Hempel angegeben und von Fr. Mohr modificirt worden.

Nach Hempel wird das Blei als oxalsaures Bleioxyd wie oben gefällt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, und in der Lösung die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali bestimmt. (Vergl. S. 342 und 369.) — Nach Mohr fügt man zu der Bleilösung überschüssige gemessene Normalkleesäure (vergl. S. 281), dann Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction, und schliesslich so viel Wasser, dass das Volum der Flüssigkeit genau 300 C.-C. beträgt, was durch eine Marke am Fällglase angezeigt wird. Nachdem

der Niederschlag sich abgesetzt hat, zieht man mit einer Pipette 100 C.-C. der Flüssigkeit ab und bestimmt in diesen mittelst Chamaeleon-Lösung die freie Kleesäure. Multiplicirt man die gefundene freie Kleesäure mit 3, und zieht man die so berechnete Menge von der überhaupt zugesetzten Quantität ab, so erhält man die an Bleioxyd gebundene Menge, aus der sich dann leicht die Menge des Bleies berechnen lässt, da ein Aequiv. Oxalsäure einem Aequiv. Blei entspricht. Die zu diesen Versuchen dienende Normalkleesäure wird durch Verdünnung von 100 C.-C. der auf S. 284 beschriebenen Normaloxalsäure auf 1000 C.-C., also um das 10fache, erhalten. (Vergl. auch Artikel Chamaeleon-Lösung S. 367 u. f.)

Diese Methode gibt wegen der nicht absoluten Unlöslichkeit des oxalsauren Bleioxyds stets etwas zu wenig Blei, und ebenso wird nach der Methode von Schwarz etwas zu wenig erhalten, weil das gefällte chromsaure Bleioxyd nie ganz neutral niederfällt, sondern stets etwas überschüssiges Bleioxyd enthält, seine Menge aber aus der verhältnissmässig geringeren Menge der vorhandenen Chromsäure berechnet wird (Mohr).

Weitere Methoden, das Blei maassanalytisch zu bestimmen, beruhen a) auf der Fällung desselben in möglichst neutraler salpetersaurer Lösung durch eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Kali, wobei das Ende der Fällung durch Prüfung eines Tropfens der klaren Lösung mit Jodkaliumpapier ermittelt wird; b) auf der Fällung der alkalischen Bleilösung mit titrirter Schwefelnatrium-Lösung nach Flores Domonte; c) auf der Umwandlung des Bleies durch Chlorkalklösung in Bleihyperoxyd, Reduction desselben mit Zinnchlorür und Bestimmung des unzersetzt bleibenden Zinnchlorürs mit doppelt chromsaurem Kali nach Streng.

Diese Methoden sind theils nicht scharf genug, theils zu umständlich und nicht immer ausführbar.

Endlich hat Fr. Mohr noch in der letzten Zeit eine alkalimetrische Bestimmungsweise des Bleies vorgeschlagen, bei welcher dasselbe mit einem Gemisch aus kohlensaurem und Aetz-Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und in einer Kochflasche mit einer gemessenen Menge von Normalsalpetersäure (von 1,0336 spec. Gewicht) gelöst wird. Das Durchsichtigwerden der Flüssigkeit zeigt an, dass alles kohlensaure Bleioxyd gelöst ist. Um die Reaction deutlicher zu machen, ist es zweckmässig, aus der salpetersauren Lösung das Bleioxyd durch Zusatz von neutraler Glaubersalzlösung zu fällen. Man setzt jetzt Lacmustinctur und nur tropfenweise Normalalkalilösung (vergl. S. 284) zu, bis die rothe Farbe in Violett übergeht. Zieht man nun die durch Kalilösung neutralisirte Salpetersäuremenge ab von der ursprünglich angewendeten Menge der Normalsalpetersäure, so bleiben die der Bleimenge entsprechenden C.-C.

der Normalsalpetersäure übrig. 1 C.-C. Normalsalpetersäure = 0,10357 Grmm. Blei oder 0,11157 Grmm. Bleioxyd.

Diese Methode lässt nach Mohr an Schärfe und Leichtigkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig.

1. Die Trennung des Bleies von den Metallen der Gruppen I. bis incl. IV. kann durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung geschehen, wobei man jedoch zu beachten hat, dass einestheils sehr stark saure Lösungen keine vollständige Ausfällung des Bleies gestatten, und dass andererseits bei Mangel an Säure, oder wenn die freie Säure nur Essigsäure wäre, Zink, Kobalt, Nickel u. s. w. ebenfalls durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können. — Zur Trennung von jenen Metallen, die mit Schwefelsäure keine schwer löslichen Salze bilden, kann das Blei auch mit den oben erwähnten Vorsichtsmassregeln als schwefelsaures Salz gefällt werden. Wäre neben Blei auch Baryt durch Schwefelsäure gefällt worden, so kann durch kaltes Digeriren mit kohlensaurem Ammoniak das Bleisalz zersetzt, in kohlensaures Bleioxyd verwandelt, und dann als solches von dem unverändert gebliebenen schwefelsauren Baryt durch Essigsäure oder Salpetersäure getrennt werden. Oder man digerirt den Niederschlag beider schwefelsaurer Salze mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron, wobei sich das schwefelsaure Bleioxyd löst. §. 621.

2 Die Trennung des Bleies von Kadmium, Wismuth und Kupfer, sowohl einzeln als vereint, kann ebenfalls durch Schwefelsäure geschehen. Zu diesem Behufe versetzt man die salpetersaure Auflösung dieser Metalle mit überschüssiger Schwefelsäure, verdampft die Lösung bis zur beginnenden Verflüchtigung der Schwefelsäure, und verdünnt nun mit Wasser. Ist Schwefelsäure in hinreichender Menge zugegen, so fällt kein Wismuth nieder. Man filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd ab, wäscht es mit schwefelsäurehaltigem Wasser, zuletzt mit etwas Weingeist ab, trocknet und wiegt. Zur Trennung des Bleies allein oder des Bleies und Wismuths zusammen von Kadmium und Kupfer kann auch die Unlöslichkeit der beiden ersteren in der Form von kohlensauren Salzen in Cyankaliumlösung dienen, indem man mit kohlensaurem Natron fällt und den Niederschlag mit Cyankalium in gelinder Wärme digerirt. Kupfer und Kadmium lösen sich, während Blei und Wismuth ungelöst bleiben. Das Kadmium wird aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt und abfiltrirt; dann kocht man die Lösung mit Schwefelsäure, bis alles Cyankalium zerstört ist, und fällt das Kupfer mit Kalihydrat.

Nachweisung des Bleies in organischen Stoffen und bei Vergiftungen.

Die Nachweisung des Bleies in thierischen Geweben und Auswurfsstoffen kann wegen der nicht selten vorkommenden chronischen Bleivergiftungen manchmal auszuführen sein. In der Regel können die §. 622.

organischen Stoffe durch Glühen (natürlich in bleifreien Gefässen) zerstört, das Blei durch Auskochen der Asche mit Salpetersäure gelöst und durch Reagentien erkannt werden.

Nur wo gleichzeitig auch, wie dieses namentlich bei absichtlichen Vergiftungen der Fall sein kann, die Qualität des Giftes noch unbekannt ist, und daher auch auf Arsen, Quecksilber und andere flüchtige Stoffe Rücksicht genommen werden muss, wird anstatt der Zerstörung der organischen Stoffe durch Glühen die durch chlorsaures Kali und Salzsäure vorzunehmen sein. Das Blei wird in letzterem Falle als Chlorblei theils in die Lösung übergehen, theils in dem unlöslichen Rückstande sich befinden. Aus letzterem kann es durch Ausziehen mit kochendem Wasser gewonnen, und durch Schwefelwasserstoff als Schwefelblei ebenso gefällt werden, wie derjenige Antheil, der in der salzsauren Flüssigkeit enthalten ist.

Quecksilber, Hg = 100,0.

§. 623. Das Quecksilber, Hydrargyrum, Mercurius vivus, gehört vermöge seines Vorkommens im gediegenen Zustande und der leichten Darstellung aus seinen Erzen zu den am frühesten bekannten Metallen.

Es findet sich als gediegen Quecksilber, ferner als natürlicher Zinnober und Lebererz (HgS), seltener als Calomel oder Quecksilberhornerz (Hg_2Cl), als natürliches Amalgam (Hg_2Ag), als Selenquecksilber (HgSe) und als Selenquecksilberblei und Selenquecksilberzink.

Die Hauptfundorte sind: Almaden in Spanien, Idria in Krain, Wolfstein und Moschellandsberg in der bair. Pfalz, Peru, China und namentlich St. José in Californien. An letzterem Orte sollen durchschnittlich jährlich 10000 metrische Centner gewonnen werden. Die Selen-Verbindungen kommen zu Clausthal und Tilkerode am Harz vor.

§. 624. Die Darstellung des Quecksilbers geschieht da, wo es in grösseren Mengen gediegen vorkommt, auf rein mechanischem Wege, indem die Erze gepocht und geschlämmt werden, und schliesslich das Quecksilber (Jungfernquecksilber) durch Leder gepresst, und dadurch von der Gangart getrennt wird.

Aus dem Zinnober gewinnt man dasselbe entweder durch Destillation mit Kalk oder Eisenfeile in gusseisernen Retorten,



$$HgS + CaO \text{ oder } Fe = CaS \text{ oder } FeS + Hg,$$

(im ersteren Falle entsteht nebenbei auch etwas schwefelsaurer Kalk); oder man erhitzt die Zinnobererze in eigenen Oefen mit reichlichem Luft-

zutritt, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und der Quecksilberdampf in einer Reihe thönerner Gefässe (Aludeln) und die letzten Antheile desselben in grossen Kammern verdichtet, als tropfbares Quecksilber angesammelt werden. Das so gewonnene Metall wird schliesslich noch durch Leder- oder Zwilchbeutel gepresst, und in eisernen Flaschen oder ledernen Beuteln transportirt. Das Zollpfund Quecksilber kostet etwa 4 fl. rh. oder 2 ⅓ Thlr.

Da das käufliche Quecksilber fast immer mit Blei, Zinn, Kupfer und oft auch mit Wismuth verunreinigt ist, so muss es sowohl für die medicinische als auch für manche technische Anwendungen gereinigt werden. Ein solches unreines Quecksilber hat keine so glänzende Oberfläche, ist auf Papier nicht so leicht flüssig, hinterlässt beim Fliessen einen Schweif, bildet mit Luft geschüttelt ein graues Pulver und schmutzt.

Man reinigt es durch nochmalige Destillation mit Eisenfeilspähnen aus einer Glas-, Porzellan- oder Eisen-Retorte mit angefügter Vorlage, in welche letztere so viel Wasser gegeben wird, dass der Retortenhals während der ganzen Operation von dem Wasser nicht erreicht wird. Man destillirt von einem Pfunde 11 Unzen im Sandbade ab. (Preuss. Pharm.) Oder man destillirt mit Zusatz von etwas reinem Kalk, wobei von 2 Pfund 20 Unzen überdestillirt werden. (Sächs. Pharm.) Auf nassem Wege reinigt man es, indem man 32 Unzen desselben mit einer Unze verdünnter Salpetersäure unter öfterem Umschütteln einige Tage lang stehen lässt, hierauf das Quecksilber mit salpetersäurehaltigem heissem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser abwäscht, trocknet und durch dichte Leinwand presst. (Bair. Pharm.)

Diese letztere Methode ist jedenfalls den beiden anderen vorzuziehen. Auch mit Eisenchloridlösung, von welcher man ½ Unze auf 2 Pfund Quecksilber anwendet, lässt sich das Quecksilber durch Schütteln ziemlich rasch von den fremden Metallen befreien (Ulex), und ebenso kann auch englische Schwefelsäure, zu ⅛ bis $^1/_{10}$ der Höhe des Quecksilbers aufgegossen und öfter damit umgeschüttelt, die Reinigung des Quecksilbers bewirken.

Um es von Staub, anhängenden Wassertheilchen und gröberen hineingekommenen Verunreinigungen zu befreien, lässt man dasselbe durch ein Papierfilter, in welches man eine kleine Oeffnung bohrt, laufen.

Die Prüfung auf fremde beigemischte Metalle kann mit der, durch verdünnte Salpetersäure beim Schütteln erhaltenen Lösung nach den diesen Metallen zuständigen Reactionen vorgenommen werden.

Chemisch rein erhält man das Quecksilber durch Erhitzen von reinem Quecksilberoxyd, oder von reinem Zinnober, den man mit der Hälfte seines Gewichtes Eisenfeile versetzt hat, in einer mit Vorlage versehenen Retorte.

Das reine Quecksilber ist silberweiss, stark glänzend, bis zu — 40° §. 625.
stets flüssig, dann aber zu einem festen, dem Silber ähnlichen Metall erstarrend, welches sich hämmern und prägen lässt. Sein spec. Gewicht ist im flüssigen Zustande 13,595, im gefrorenen Zustande 14,4. Es dehnt sich für jeden Thermometergrad um $^1/_{5508}$ seines Volumens aus. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist es in geringem Grade flüchtig, reichlicher beim Erwärmen und mit Wasserdämpfen. Bei + 360° C. siedet es und verwandelt sich in einen farblosen Dampf, der kalte Gegen-

stände mit einem grauen, aus feinzertheilten Kügelchen bestehenden Ueberzug bekleidet. Durch Reiben z. B. mit einem Glasstabe lassen sich daraus grössere Kügelchen mit glänzender Oberfläche bilden. — Das reine Quecksilber verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht; enthält dieselbe aber Schwefelwasserstoff, so entsteht auf der Oberfläche desselben ein bräunliches Häutchen. An der Luft bis zu + 300° C. erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, geht es in Quecksilberoxyd über. — In Wasser ist das Quecksilber in geringem Grade (wahrscheinlich als Quecksilberdampf) löslich (Aqua mercurialis). In verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure löst es sich weder in der Kälte noch beim Kochen auf. Dagegen wird es von kochender concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure (vergl. S. 172) gelöst. Salpetersäure und Königswasser greifen dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch an. Erstere Säure löst dabei neben Quecksilber auch vollständig die demselben beigemischten fremden Metalle auf, so dass bei Anwendung von einer, zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge der Säure das übrige Quecksilber dabei rein zurückbleibt. Kaustische Alkalien sind ohne Einfluss auf das Quecksilber.

Das Quecksilber wird durch Schütteln mit Luft, indem dieselbe den einzelnen dabei sich bildenden Kügelchen adhärirt, in ein graues Pulver verwandelt (Aethiops per se). Dieselbe Zertheilung des Quecksilbers wird auch durch dickflüssige oder pulverförmige Stoffe beim Reiben hervorgebracht. Man nennt es die Tödtung oder Extinction des Quecksilbers, und die daraus entstandenen Mischungen heissen Aethiopes. Durch Entfernung des interglobulären Körpers mittelst Wasser, Säure, Alkali oder Erwärmung wird das Quecksilber wieder flüssig (Revivification).

Von diesen Aethiopes waren früher eine grosse Anzahl in der Medicin in Gebrauch, z. B. Aethiops saccharatus, gummosus, tartarisatus, Aethiops per se, cum Magnesia u. s. w. Jetzt ist das metallische Quecksilber hauptsächlich nur noch als Unguentum mercuriale, U. neapolitanum, U. Hydrargyri cinereum in Gebrauch, und wird nach der bair. und preuss. Pharmakopöe dadurch bereitet, dass man 1 Pfund Quecksilber mit 2 Unzen bereits vorräthiger älterer Salbe bis zur vollkommenen Tödtung des Quecksilbers zerreibt, und dann noch 8 Unzen Hammeltalg und 16 Unzen Schweinefett, welche vorher zusammengeschmolzen und wieder erkaltet sind, hinzumischt. — Nach der sächs. Pharmakopöe werden je 10 Unzen Hammeltalg und Schweinefett zusammengeschmolzen, und 16 Unzen Quecksilber damit bis zur vollständigen Tödtung abgerieben. — Die östr. Pharmakopöe besitzt ein Ungt. Hydrarg. mitius, welches durch Zusammenreiben von je 1 Pfund Quecksilber, Hammeltalg und Schweinefett bis zur Extinction, und nachherige Zumischung von noch 2 Pfund colirtem und erkaltetem Schweinefett und innigste Zerreibung dargestellt wird. Ferner führt sie auch noch ein Ungt. Hydrarg. fortius aus 1 Unze Quecksilber, 1/2 Unze Cacaoöl und 1/2 Unze Schweinefett bereitet.

Das Emplastrum Hydrargyri s. mercuriale enthält nach der preuss.

sächs. und östr. Pharmakopöe neben metallischem Quecksilber noch einfaches Bleipflaster, Wachs und Terpentin; nach der bair. Pharmakopöe dagegen nur Hammeltalg, gelbes Wachs, Terpentin und Quecksilber.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff und Säuren.

Das Quecksilber bildet mit dem Sauerstoff 2 basische Oxyde, die daher auch 2 Reihen von Salzen ergeben:

a) Quecksilberoxydul, Hg_2O, und

b) Quecksilberoxyd, HgO.

a) Quecksilberoxydul, $Hg_2O = \frac{96,15\ Hg}{3,85\ O}$ / 100,00, Hydrargyrum oxydulatum, bildet sich bei Einwirkung von verdünnter kalter Salpetersäure, oder von erwärmter Schwefelsäure auf überschüssiges Quecksilber, oder beim Kochen von Quecksilberoxydsalzen mit metallischem Quecksilber. §. 626.

Dargestellt wird es dadurch, dass man salpetersaures Quecksilberoxydul, oder Quecksilberchlorür mit kaustischem Kali oder Natron im Ueberschuss zusammenbringt, und das abgeschiedene Oxydul bei abgehaltener Einwirkung des Lichtes auswäscht und trocknet.

Es ist ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch die Einwirkung des Lichtes oder einer 100° übersteigenden Temperatur in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zersetzt wird. Beim Glühen wird es ganz zu metallischem Quecksilber und Sauerstoff. Es bildet mit Wasser kein Hydrat, und mit Salzsäure nur unlösliches Quecksilberchlorür und Wasser.

Das Quecksilberoxydul in dem eben beschriebenen Zustande war früher namentlich als sogen. Mercurius niger Moscati officinell, ist aber jetzt vollkommen durch das Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni s. Mercurius solubilis Hahnemanni, auch Hydrarg. oxydul. nigrum genannt, verdrängt worden. Dieses Präparat, über dessen chemische Constitution die Ansichten ziemlich verschieden sind, indem es theils als $3\,Hg_2O, NO_5 + NH_3$, theils als $2\,Hg_2O, HO, NO_5 + Hg_2NH$, theils als $Hg_2O, NO_5 + Hg_2NH_2$ u. s. w. angenommen wird, erhält man im Allgemeinen durch Fällen der Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Ammoniak.

Nach der bair., östr. und sächs. Pharmakopöe bereitet man zuerst krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul (siehe unten bei den Salzen). Nach der bair. Pharmakopöe wird eine Unze desselben zerrieben, in einem Gemisch von 10 Unzen destillirten Wassers und 1 Drachme verdünnter Salpetersäure gelöst, und zur klaren Flüssigkeit unter Umrühren ½ Unze Aetzammoniak und 4 Unzen Wasser gegossen. Sobald der schwarze Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die darüber stehende Flüssigkeit schnell abgegossen und durch destillirtes Wasser ersetzt. Dieses wird noch einmal wiederholt, der Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen, getrocknet und dunkel aufbewahrt. — Nach der östr. Pharmakopöe werden 2 Unzen der gepulverten Krystalle in 50 Unzen destillirten Wassers und 100 Granen reiner Sal-

petersäure gelöst und die filtrirte Lösung mit 13 Scrupel Aetzammoniak, mittelst eines bis auf den Boden der Lösung reichenden Trichters, gefällt u. s. w. — Die sächs. Pharmakopöe hat dieselben Gewichtsverhältnisse der einzelnen Substanzen wie die bairische, bezeichnet aber die Stärke des Aetzammoniaks noch durch das, übrigens mit dem der bairischen Pharmakopöe übereinstimmende spec. Gewicht von 0,96. — Nach der preuss. Pharmakopöe werden 9 Unzen 2 Drachmen des frisch bereiteten Liquor Hydrarg. nitr. oxydul. (entsprechend 1 Unze der Krystalle des Hydr. nitr. oxydul., 8 Unzen Wasser und 3½ Scrupel Salpetersäure) mit 2 Pfund destillirten Wassers gemischt und unter fortwährendem Umrühren ½ Unze Aetzammoniak, die vorher mit 4 Unzen destillirten Wassers verdünnt ist, zugesetzt, der Bodensatz sogleich auf ein Filter gebracht, mit 5 Unzen destillirten Wassers abgewaschen, gepresst und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Das fertige Präparat stellt ein sammetschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver dar, aus welchem im reinen Zustande keine Quecksilberkügelchen durch Drücken hervorgehen dürfen. In concentrirter Essigsäure löst es sich beim Erwärmen bis auf einen geringen grauen Rückstand auf. Aetzende Alkalien entwickeln daraus Ammoniak. Wird das frisch gefällte Präparat mit etwas überschüssigem Ammoniak digerirt, so nimmt es eine graue Farbe an, es scheidet sich metallisches Quecksilber aus und salpetersaures Quecksilberoxyd löst sich, in Verbindung mit salpetersaurem Ammoniak, als Doppelsalz auf. Daher darf auch die zur Fällung angewendete Menge von Ammoniak nicht hinreichen, um die saure Reaction der Flüssigkeit aufzuheben. Ferner muss die, salpetersaures Ammoniak enthaltende Flüssigkeit möglichst rasch von dem Niederschlage getrennt werden, da auch das salpetersaure Ammoniak lösend und zersetzend auf das Präparat einwirkt. Ganz werden übrigens diese zersetzenden Einwirkungen des Ammoniaks und des entstehenden salpetersauren Ammoniaks auf das Präparat, selbst wenn man nach den Pharmakopöen verfährt, nie vermieden, und daher mag es kommen, dass, wenn man selbst das vorschriftsmässig bereitete Präparat unter dem Mikroskop betrachtet, man stets etwas metallisches Quecksilber in demselben findet.

Unter dem Namen Mercurius cinereus Blackii war früher noch ein Präparat gebräuchlich, welches durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit kohlensaurem Ammoniak erhalten wurde, eine hellgraue Farbe besass und mit Säuren übergossen Aufbrausen zeigte.

Quecksilberoxydulsalze.

§. 627. Die Quecksilberoxydulsalze entstehen entweder durch Einwirkung von Sauerstoff abgebenden Säuren auf überschüssiges Metall, oder durch Auflösen des Oxyduls in den Säuren, oder durch gegenseitige Zersetzung. Manche derselben werden durch viel Wasser unter Farbenveränderung in lösliche saure und unlösliche, gelbe, basische Salze zersetzt. Die neutralen Verbindungen sind farblos, reagiren aber sauer. Die wichtigsten dieser Salze sind:

§. 628. 1. Das salpetersaure Quecksilberoxydul, Hydrargyrum nitricum oxydulatum, als neutrales Salz: $Hg_2O, NO_5 + 2\,HO =$

74,28 Hg_2O
19,28 NO_5 . Man erhält es durch Behandlung von überschüssigem
6,44 HO
100,00

Quecksilber mit kalter oder mässig erwärmter verdünnter Salpetersäure. Nach einiger Zeit entstehen in der Flüssigkeit farblose Krystalle des klinorrhombischen Systems, die in wenig Wasser ohne Zersetzung löslich sind, durch viel Wasser aber ein unlösliches, gelbes, basisches Salz von der Formel $2\,Hg_2O, NO_5 + HO$ liefern.

Aus der Lösung des Quecksilbers in warmer verdünnter Salpetersäure setzen sich manchmal anstatt des neutralen Salzes prismatische Krystalle eines basischen Salzes ab, die bei längerem Verweilen in der sauren Flüssigkeit in neutrales Salz übergehen. Dieselben Krystalle entstehen auch, wenn die zuerst gebildeten Krystalle des neutralen Salzes sammt der Mutterlauge und dem überschüssigen Quecksilber durch Erwärmen gelöst werden. Beim Abkühlen krystallisiren prismatische Krystalle des rhombischen Systems, die nach Gerhardt $3\,Hg_2O, 2\,NO_5 + HO$, nach Marignac aber $4\,Hg_2O, 3\,NO_5 + HO$ sind.

Wird das neutrale Salz in wenig Wasser zertheilt, gekocht und filtrirt, oder wird die Lösung oder die Mutterlauge eines der vorstehenden Salze mit überschüssigem Quecksilber, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht oder selbst nur längere Zeit stehen gelassen, so bilden sich harte, glänzende, luftbeständige, triklinometrische Krystalle, die nach Marignac $5\,Hg_2O, 3\,NO_5 + 2\,HO$, nach Gerhard aber $2\,Hg_2O, NO_5 + HO$, d. h. das oben erwähnte, durch viel Wasser entstehende, gelbe, amorphe Salz, im krystallisirten Zustande sind.

Sowohl das neutrale Salz als die basischen Salze können sich mit einigen anderen Salzen, z. B. das neutrale mit phosphorsaurem Quecksilberoxydul, die basischen Salze mit anderen salpetersauren Salzen, verbinden.

Das krystallisirte Salz wird in den Apotheken sowohl zur Darstellung des Mercur. solub. Hahnemanni (siehe oben), als auch zur Bereitung des Liquor Hydrarg. nitrici oxydulati, s. Liquor Bellostii, ferner zur Darstellung vieler anderen Quecksilberverbindungen angewendet. Die bairische und preussische Pharmakopöe lassen 4 Unzen Quecksilber mit 4 Unzen verdünnter Salpetersäure übergiessen, und die Mischung an einen kühlen Ort stellen, bis nach einiger Zeit die Krystalle sich gebildet haben. Von diesen wird die Flüssigkeit abgegossen; die Krystalle werden mit Wasser, dem der 20. Theil verdünnter Salpetersäure beigemischt ist, abgewaschen, und zwischen Fliesspapier getrocknet. Nach der östr. Pharm. werden 2 Unzen Quecksilber mit 4 Unzen verdünnter reiner Salpetersäure, und nach der sächs. Pharm. 4 Unzen Quecksilber mit 2 Unzen Salpetersäure und 3 Drachmen Wasser wie oben behandelt. — Zur Darstellung des Liquor Hydr. nitr. oxydulati der bair und preuss. Pharm. wird eine Unze der Krystalle in 8 Unzen destillirten Wassers und 1 Drachme verdünnter Salpetersäure gelöst, filtrirt und, wenn es nöthig ist, mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, dass das spec. Gewicht der Flüssigkeit 1,100 sei. Es muss eine wasserhelle Lösung sein, die frei von salpetersaurem Quecksilberoxyd ist. — Die östr. und sächs. Pharm. enthalten diesen Liquor Hydr. nitr. oxydul. nicht. — Um denselben auf einen Gehalt an Quecksilberoxyd zu prüfen, fällt man einen Theil der Lösung mit Kochsalz vollständig aus, filtrirt

und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Eine dadurch entstehende schwarze Fällung deutet auf Quecksilberoxydgehalt.

Die östr. und sächs. Pharm. enthalten noch ein anderes Präparat, in welchem sich salpetersaures Quecksilberoxydul befindet. Es ist dieses das Unguentum Hydrarg. citrinum s. Balsamum merculiale, welches dadurch bereitet wird, dass 1 Unze Quecksilber in der nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure in der Wärme gelöst, dazu 1 Pfund geschmolzenes und halb erkaltetes Schweinefett unter Umrühren gemischt, die halbflüssige Masse in Papierkapseln gegossen und dann in kleinere Stücke zerschnitten wird.

§. 629. 2. Schwefelsaures Quecksilberoxydul, Hg_2O, SO_3 = $\frac{\begin{array}{l}83,87\ Hg_2O\\16,13\ SO_3\end{array}}{100,00}$. Man erhält es am reinsten durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelsäure. Kleine, weisse, schiefrhombische Prismen, in 500 Theilen kalten und in 300 Theilen kochenden Wassers löslich. Das Salz schmilzt beim Erhitzen zu einer tief rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich in metallisches Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxyd.

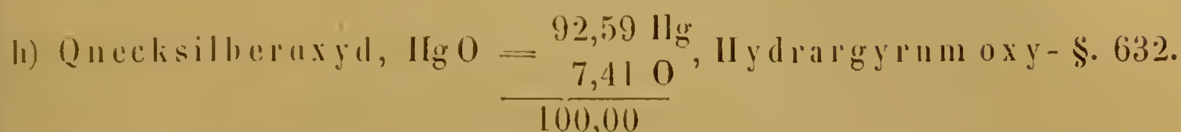
§. 630. 3. Phosphorsaures Quecksilberoxydul, $3\,Hg_2O, PO_5$ = $\frac{\begin{array}{l}89,79\ Hg_2O\\10,21\ PO_5\end{array}}{100,00}$. Dieses Salz wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von phosphorsaurem Natron eine nicht zu stark saure Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giesst, und zwar so, dass das phosphorsaure Natron überschüssig bleibt. Es entsteht in diesem Falle ein weisser amorpher Niederschlag, der durch Erhitzen unter Abgabe von Quecksilber zu Oxydsalz wird, welches in der Hitze gelb, beim Erkalten aber weiss ist. Es ist in Salpetersäure löslich und gibt mit kohlensauren Alkalien geschmolzen phosphorsaures Alkali unter Verflüchtigung des Quecksilbers.

Wird umgekehrt phosphorsaures Natron zu überschüssigem, in Salpetersäure gelöstem, salpetersaurem Quecksilberoxydul gesetzt, so entsteht ein weisser, oder schwach gelblicher, krystallinischer Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen die Zusammensetzung $Hg_2O, NO_5 + 3\,Hg_2O, PO_5 + 2\,HO$ besitzt. (Gerhard.)

Das früher in Anwendung gewesene Hydrarg. phosphoricum, Ph. bor., wurde nach letzterer Weise gewonnen, und scheint daher eine ähnliche Zusammensetzung gehabt zu haben. Nach Trommsdorf's Analyse sollte es übrigens nur 85,9 p. C. Quecksilberoxydul enthalten und wurde daher als $2\,Hg_2O, PO_5$ angenommen, was jedoch sehr unwahrscheinlich ist.

§. 631. 4. Kohlensaures Quecksilberoxydul, Hg_2O, CO_2, wird im neutralen Zustande erhalten, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit

zweifach kohlensaurem Kali oder Natron gefällt wird. Gelber Niederschlag, der beim Erwärmen oder Kochen Kohlensäure verliert, und in ein Gemenge von Metall und Oxyd übergeht.



h) Quecksilberoxyd, HgO = $\begin{array}{r} 92,59 \text{ Hg} \\ 7,41 \text{ O} \\ \hline 100,00 \end{array}$, Hydrargyrum oxydatum rubrum, Mercurius praecipitatus ruber. §. 632.

Diese Verbindung war schon im 8. Jahrhundert bekannt, wo Geber zuerst die Darstellung derselben durch Calciniren des Quecksilbers zeigte. Raymund Lull lehrte es mit Salpetersäure bereiten.

Das Quecksilberoxyd wird entweder durch längere Zeit in einem langhalsigen Kolben fortgesetztes Erhitzen des metallischen Quecksilbers erhalten (Mercurius praecipitatus per se); oder durch behutsames Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist; oder durch Fällung aufgelöster Quecksilberoxydsalze, oder des Quecksilberchlorids mit überschüssigen kaustischen Alkalien.

Die östr. und sächs. Pharmakopöe gestatten den Ankauf dieses Präparates als Erzeugniss chemischer Fabriken, wobei es natürlich auf seine Reinheit, wie unten gezeigt werden wird, geprüft werden muss.

Nach der preuss. Pharm. wird 1 Pfund gereinigten Quecksilbers mit 1½ Pfund Salpetersäure in einem gläsernen Kolben erwärmt, bis das Quecksilber gelöst ist, und hierauf die Flüssigkeit in einer weiten Porzellanschale zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Salzmasse wird zu Pulver zerrieben und unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure mehr entweichen, und das erkaltete Pulver eine gelbrothe Farbe angenommen hat. Die ganze Operation kann auch, natürlich mit Ausnahme des Rührens, in einer Glasretorte vorgenommen werden. Schliesslich wird Alles durch Reiben in ein feines Pulver verwandelt, und dieses dunkel aufbewahrt. — Um den Sauerstoff der beim Erhitzen frei werdenden, und dabei sich zersetzenden Salpetersäure zur Oxydation einer weiteren Quantität von Quecksilber zu verwerthen, mischt man, nach der bair. Pharm., der, ebenfalls aus 1 Pfund Quecksilber und 1½ Pfund Salpetersäure durch Abdampfen gewonnenen Salzmasse durch anhaltendes Reiben noch ein weiteres Pfund Quecksilber zu. Das Gemenge wird hierauf in einen Glaskolben gebracht und im Sandbade bei gehöriger Feuerung so lange erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Kolbens mit 5 Pfund destillirten Wassers, welchem etwas Aetzkalilauge beigemischt wurde, digerirt, das Präparat mit warmem destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet, fein zerrieben und dunkel aufbewahrt. — In den Fabriken wird es gewöhnlich nach der Methode der preuss. Pharm., und zwar in Retorten, dargestellt.

Das reine Quecksilberoxyd ist entweder eine glänzend scharlachrothe, lose zusammenhängende, krystallinische Masse, oder ein amorphes, glanzloses, gelbrothes Pulver. Ersteren Zustand besitzt das durch Erhitzen für sich und das durch Erhitzen des grobpulverigen salpetersauren Salzes in Retorten gewonnene, während das in offenen Schalen unter fortwährendem Reiben dargestellte amorph und gelbroth wird. Den gleichen

Zustand besitzt auch das durch Fällung mit Alkalien gewonnene Präparat. Das rothe krystallinische Präparat wird von Chlor viel weniger angegriffen als das gelbe. Das gelbe verbindet sich mit Oxalsäure leicht zu einem basischen Salz, das rothe krystallinische selbst beim Kochen nicht.

Das Quecksilberoxyd ist in geringer Menge (1 Th. in 20000 Th.) in Wasser löslich. Die Lösung färbt Veilchensaft grün, Lacmustinctur aber erst auf Zusatz von Salzwasser blau. — Es hat ein spec. Gewicht von 11,20. Beim Erhitzen wird es zuerst violettschwarz und zersetzt sich dann in Quecksilber und Sauerstoff. (Vergl. §. 146.) Auch durch das Licht erleidet es eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Sauerstoff. — Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel für viele anorganische und organische Stoffe, die es, zum Theil selbst beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen, oxydirt. Chlor wird durch Quecksilberoxyd zu unterchloriger Säure (vergl. §. 171), schweflige Säure wird zu Schwefelsäure, phosphorige Säure zu Phosphorsäure u. s. w.

In trocknem Ammoniakgas bis höchstens auf 100° erhitzt, wird das durch Präcipitation erhaltene, bei 40—50° getrocknete gelbe Oxyd zu Stickstoffquecksilber, Hg_3N. (Hirzel.)

Das aus dem salpetersauren Salze dargestellte Quecksilberoxyd kann, wenn es nicht, wie die bair. Pharm. vorschreibt, schliesslich mit verdünntem kaustischem Kali behandelt wurde, durch einen Gehalt an basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd verunreinigt sein. Man erkennt diesen Gehalt entweder durch Erhitzen in einem trocknen Proberöhrchen, wo sich die Dämpfe der sich bildenden Untersalpetersäure leicht erkennen lassen, oder indem man eine Probe des Präparates mit wenig kohlensaurem Natron kocht, filtrirt und einige der §. 321 angegebenen Reactionen auf Salpetersäure vornimmt. Ein solches salpetersäurehaltiges Präparat kann durch Digestion mit verdünntem Alkali gereinigt werden. — Durch zu starkes Erhitzen, oder bei der Bereitung nach der bair. Pharm. durch Anwendung zu schwacher Salpetersäure, kann andererseits ein Gehalt an metallischem Quecksilber das Präparat verunreinigen. Man erkennt dieses leicht dadurch, dass beim Behandeln einer Probe mit verdünnter warmer Salzsäure ein grauer, beim Erwärmen mit Salpetersäure Stickstoffoxydgas entwickelnder und sich lösender Rückstand bleibt. — Absichtliche Verfälschungen des käuflichen Präparates hat man mit Ziegelmehl, Mennige und Eisenoxyd beobachtet. Diese bleiben sämmtlich als nicht flüchtig zurück, und werden erkannt, wenn eine Probe des Präparates im Porzellanschälchen oder auf der Kohle vor dem Löthrohr einer starken und anhaltenden Glühhitze ausgesetzt wird.

Präparate, in denen das Quecksilberoxyd enthalten ist, sind:

Das Unguentum Hydrarg. rubrum s. Balsamum ophth. rubr. Dieses Präparat, welches gewöhnlich aus 10 Gran Hydr. oxyd. rubr. auf 1 Unze Ungt. simplex, oder nach der preuss. Pharm. auf 1 Unze Rosenwasserpomade (eine jedenfalls nicht zweckmässige Fettart) bereitet wird, soll wegen seiner leichten Zersetzbarkeit eigentlich nur auf jedesmaliges Anfordern erst zusammengemischt werden. Da jedoch viel desselben auch im Handverkauf verbraucht wird, so möchte das Vorräthighalten desselben in kleinen Mengen wohl kaum ganz verboten werden können.

Der Balsamum ophth. rubrum der sächs. Pharm. wird aus 5 Unzen

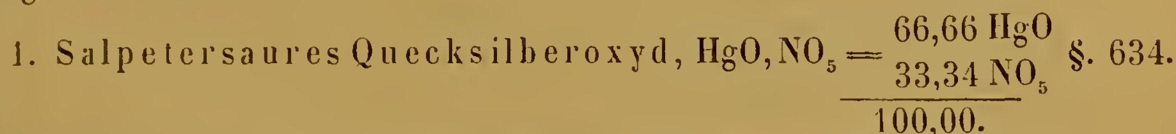
Ol. Amygd. dulc. und 3 Unzen Wachs bereitet. Zu diesem Corpus pro balsamo werden bei der Verordnung je 10 Gran Quecksilberoxyd per Unze zugesetzt und gut damit gemischt.

Ein anderes Präparat dieser Pharmakopöe ist der Bals. ophthalm. St. Yves. Dieser wird aus 14 Scrupel Schweinefett, 48 Gran weissem Wachs, ½ Drachme rothem Quecksilberoxyd, 12 Gran Zinkoxyd und 10 Gran in Mandelöl gelöstem Campher bereitet.

Endlich bildet das Quecksilberoxyd auch einen Bestandtheil der gelben, trüben Aqua phagedaenica, die nach der bair., preuss. und sächs. Pharm. aus 24 Gran Sublimat auf 16 Unzen Kalkwasser, nach der östr. Pharm. aber aus 1 Drachme Sublimat auf 1 Pfund Kalkwasser bereitet wird. Nach der letzteren Vorschrift bleibt ein Antheil Sublimat unzersetzt in der Flüssigkeit.

Quecksilberoxydsalze.

Diese entstehen im Allgemeinen durch Auflösen des Quecksilbers in Sauerstoff abgebenden Säuren, wenn letztere im Ueberschuss und concentrirt angewendet werden; ferner durch Behandlung des reinen Oxyds mit den betreffenden Säuren, oder durch Umwandlung bereits bestehender Oxydsalze mittelst einfacher oder doppelter Zersetzung. Sie sind im normalen Zustande farblos, zersetzen sich aber, namentlich durch viel Wasser, in lösliche saure und in unlösliche basische, gelbe Salze. Die wichtigsten derselben sind: §. 633.



1. Salpetersaures Quecksilberoxyd, $HgO, NO_5 = \begin{array}{r} 66{,}66\ HgO \\ 33{,}34\ NO_5 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$ §. 634.

Es kann nach Ditten als neutrales Salz von der Zusammensetzung $HgO, NO_5 + 8\,HO$ erhalten werden, wenn eine möglichst neutrale und concentrirte Lösung von Quecksilberoxyd in Salpetersäure bis —15° erkältet wird. Es bildet grosse, farblose, rhombische Tafeln, welche bei + 6°,6 schmelzen, aus deren Lösung sich dann bald kurze farblose Krystallnadeln von der Zusammensetzung $2\,HgO, NO_5 + 3\,HO$ abscheiden, die sowohl beim Liegen an der Luft, als auch durch Zumischung von reinem Wasser, weiss und undurchsichtig werden.

Nebst diesen beiden Verbindungen kann man noch ein Salz von der Formel $2\,HgO, NO_5 + 2\,HO$ durch starkes Eindampfen der Lösung des Quecksilbers in heisser Salpetersäure darstellen, welches in durchsichtigen 4seitigen Säulen und Nadeln krystallisirt. Wird dieses Salz mit vielem Wasser zusammengebracht, so scheidet sich ein gelbes, unlösliches, basisches Salz von der Formel $3\,HgO, NO_5 + HO$ ab, welches früher unter dem Namen Turpethum nitricum bekannt war.

Nur die sächs. Pharm. führt noch einen Liquor Hydr. nitrici oxydati, bereitet aus 1 Unze Quecksilberoxyd und so viel Acid. nitr., als zur Lösung nöthig, darauf Zusatz von destillirtem Wasser bis zum Gesammtgewichte von 8 Unzen, dessen spec. Gewicht 1,175 bis 1,185 betragen darf.

Zur quantitativen Titrir-Bestimmung von Harnstoff und Chlor (vergl.

S. 140) wird nach Liebig's Vorschrift in neuerer Zeit häufig eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd angewendet. — Die zur Harnstoffbestimmung dienende Lösung bereitet man aus 77,2 Grmm. reinem Quecksilberoxyd, in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und mit Wasser bis zu 1 Liter verdünnt. Ein C.-C. dieser Lösung zeigt 0,010 Grmm. Harnstoff an.

Die zur Kochsalz- oder Chlor-Bestimmung zu verwendende Lösung bereitet man aus 18,42 Grmm. Quecksilberoxyd oder 17,06 Grmm. reinem metallischem Quecksilber, welche in der nöthigen Menge reiner Salpetersäure in der Wärme aufgelöst werden, so dass alles Quecksilber als Oxyd- und keines mehr als Oxydulsalz gelöst ist. Man verdampft dann die erhaltene Lösung im Wasserbad bis zur Syrupconsistenz und verdünnt mit destillirtem Wasser bis zu 1 Liter. Sollte sich hierbei etwas basisches Salz abscheiden, so löst man dieses durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure wieder auf. 1 C.-C. dieser Lösung entspricht 0,010 Grmm. Kochsalz oder 0,00606 Grmm. Chlor.

§. 635. 2. Schwefelsaures Quecksilberoxyd, Hydrarg. sulfuricum oxydatum, HgO, SO_3 = $\begin{array}{r} 72{,}97 \ HgO \\ 27{,}03 \ SO_3 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Man erhält dieses Salz am reinsten, wenn Quecksilberoxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die Flüssigkeit eingedampft wird. Es krystallisirt mit 1 Aequiv. HO verbunden in farblosen rhomboedrischen Prismen. Gewöhnlicher aber, namentlich bei der Darstellung im Grossen, löst man Quecksilber in überschüssiger kochender englischer Schwefelsäure auf, und erhitzt die sich dabei bildende weisse krystallinische Salzmasse, bis keine sauren Dämpfe von Schwefelsäure mehr entweichen. Um die Bildung von Oxydulsalz zu vermeiden, wendet man zweckmässiger hierbei ein Gemenge von etwa 3½ Theilen concentrirter Schwefelsäure, 3 Theilen destillirten Wassers und 4 Theilen Salpetersäure an.

Man erhält hierbei das neutrale Salz wasserfrei in Form eines weissen krystallinischen Pulvers.

Bei stärkerem Erhitzen färbt sich das Salz gelbbraun, schmilzt, fängt an zu sublimiren, zersetzt sich jedoch dabei theilweise. Beim Zusammenkommen mit Wasser scheidet es ein basisches gelbes Salz von der Formel $3HgO, SO_3$, früher unter dem Namen Turpethum minerale in der Arzneikunde angewendet, ab, während saures Salz sich löst.

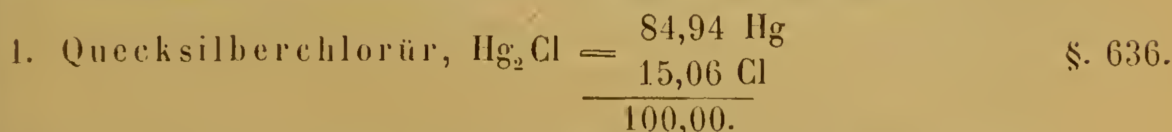
Das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd dient hauptsächlich zur Darstellung des Quecksilberchlorids. (Siehe unten.)

Es bildet mit schwefelsaurem Kali und mit schwefelsaurem Ammoniak Doppelsalze. Das Kalisalz enthält 3 Aeq. HgO, SO_3 auf 1 Aeq. KaO, SO_3

und 2 Aeq. HO und krystallisirt in grossen farblosen monoklinometrischen Krystallen.

Die übrigen Quecksilberoxydsalze sind von geringerer Wichtigkeit, und ist nur noch zu erwähnen, dass unter dem Namen Mercurius phosphoratus Fuchsii früher eine, durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Phosphorsäure, Abdampfen und Wiederlösen gewonnene Verbindung in Anwendung war, die wahrscheinlich saures phosphorsaures Quecksilberoxyd war.

Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Jod und Brom.



1. Quecksilberchlorür, $Hg_2Cl = \begin{array}{r} 84,94\ Hg \\ 15,06\ Cl \\ \hline 100,00. \end{array}$ §. 636.

Dieses auch unter den theilweise obsoleten Namen Hydrargyrum muriaticum oxydulatum, Hydr. muriat. mite, Calomel, Mercurius dulcis, Panacea mercurialis, Aquila alba mitigata, Manna metallorum, Draco mitigatus, Filius Majae bekannte Präparat wurde zuerst im Anfange des 17. Jahrhunderts von Beguin und ein Jahr später von Oswald Croll angeführt. In Thibet soll dasselbe schon früher bekannt gewesen sein.

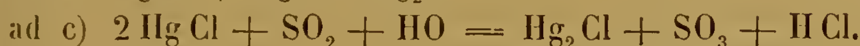
Das Quecksilberchlorür entsteht entweder a) durch Zersetzung des Quecksilberoxyduls und seiner Salze mit Salzsäure, oder b) beim Behandeln des Quecksilberchlorids mit metallischem Quecksilber bei erhöhter Temperatur, oder c) mit reducirenden Substanzen.



ad a) $Hg_2O, NO_5 + HCl = Hg_2Cl + NO_5, HO.$



ad b) $HgCl + Hg = Hg_2Cl.$



ad c) $2\,HgCl + SO_2 + HO = Hg_2Cl + SO_3 + HCl.$



ad c) $4\,HgCl + PO_3 + 2\,HO = 2\,Hg_2Cl + 2\,HCl + PO_5.$

Auch bildet sich dasselbe, wenn Chlorgas auf überschüssiges Quecksilber einwirkt.

Man stellt es entweder auf nassem oder auf trocknem Wege dar. Im ersteren Falle wird eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Salzsäure oder einem löslichen Chlormetall gefällt, oder nach Wöhler in die Auflösung des Quecksilberchlorids in 80—100 Th. Wasser schwefligsaures Gas geleitet. Im letzteren Falle wird in der Regel ein Aequivalent Quecksilberchlorid mit einem Aequiv. metallischem Quecksilber zusammengerieben und sublimirt.

Nach der preuss. und bair. Pharmakopöe und ebenso nach dem in den chemischen Fabriken meistens gebräuchlichen Verfahren wird 1 Pfund Quecksilberchlorid (Sublimat) mit 9 Unzen metallischem Quecksilber, unter öfterem Besprengen mit Weingeist, um das Stauben zu verhüten, aufs innigste durch Reiben in einem steinernen Mörser gemengt, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind. Das trockne Gemenge wird sodann in gläserne Kolben oder Arzneigläser, die nur zu ein Drittheil damit gefüllt werden, gebracht, mit einem Kreidestöpsel bedeckt und im

Sandbade einer anfänglich gelinden, dann allmählig steigenden Temperatur ausgesetzt. Die sublimirte Masse wird, nachdem das Gefäss vollständig erkaltet und dessen Boden mittelst Sprengkohle, oder eines nassen Schwammes abgesprengt ist, von dem Glase losgelöst, etwaige Quecksilberkügelchen werden mechanisch entfernt, und das Ganze zum feinsten Pulver zerrieben. Man wäscht das Pulver zur Entfernung etwa unzersetzt gebliebenen Quecksilberchlorids mit kaltem destillirtem Wasser gut aus, trocknet es und bewahrt es dunkel auf. — Da von einer möglichst feinen Zertheilung die Wirksamkeit des Präparates grossentheils bedingt wird, so sucht man diese in neuerer Zeit in England und Frankreich hauptsächlich dadurch zu erzielen, dass man den Dampf des sublimirenden Präparates entweder durch Wasserdampf oder kalte Luft verdichtet. (Calomel à la vapeur.)

Die östr. Pharm. gestattet den Ankauf des in chemischen Fabriken erzeugten Präparates, welches jedoch noch fein pulverisirt und mit warmem destillirtem Wasser ausgewaschen werden muss.

Die sächs. Pharm. allein lässt dasselbe auf nassem Wege darstellen, indem krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul in Wasser, dem $^1/_{16}$ Salpetersäure zugesetzt ist, gelöst, die erhaltene Flüssigkeit mit Salmiaklösung präcipitirt und der Niederschlag gut ausgewaschen wird.

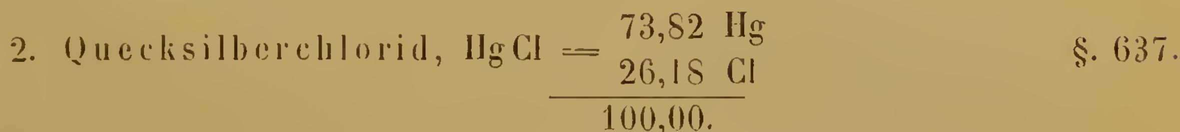
Verunreinigt kann das nach einer dieser Methoden dargestellte Präparat sein: a) durch Sublimat. Man erkennt diesen durch Behandlung desselben mit Weingeist, Filtration und Zusatz von Schwefelwasserstoff. Entsteht eine schwarze Fällung oder Trübung, so muss das Präparat noch weiter mit warmem Wasser ausgewaschen werden. b) durch metallisches Quecksilber. Dieses färbt das Calomel grau, und man bemerkt mit der Loupe oder unter dem Mikroskop Quecksilberkügelchen. Gereinigt kann es davon nur durch nochmaliges feinstes Zerreiben mit etwas Quecksilberchlorid und abermaliges Sublimiren werden. c) durch basisch salpetersaures Quecksilberoxydul. Diese Verunreinigung ist nur bei dem auf nassem Wege dargestellten Präparate möglich und wird daran erkannt, dass durch Erhitzen desselben in einem trocknen Proberöhrchen gelbe Dämpfe von Untersalpetersäure entstehen, oder dass beim Digeriren mit verdünntem Aetzkali, Filtriren und Zusatz von reiner Schwefelsäure und Indiglösung letztere entfärbt wird. — Diese Verunreinigung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul kann durch Digestion mit ganz verdünnter Salzsäure und gutes Auswaschen beseitigt werden.

Als absichtliche Verfälschungen des käuflichen Calomels hat man Schwerspath, Gyps, Knochenpulver, Bleiweiss, Kreide und selbst Stärkmehl beobachtet. Alle diese geben sich bei stärkerem Erhitzen zu erkennen, indem sie dabei theils verkohlen, theils als nicht flüchtig zurückbleiben.

Das durch Sublimation dargestellte Quecksilberchlorür stellt im zusammenhängenden Zustande eine weisse, faserige, etwas durchscheinende Masse, oder bei sehr langsamer Sublimation selbst deutliche 4seitige Krystallnadeln dar. Es besitzt einen gelben Strich und hat ein spec. Gewicht von 7,17. Durch möglichst feines Pulverisiren wird es mehr und mehr weiss, nie aber so weiss, wie das auf nassem Wege oder das durch Wasserdämpfe niedergeschlagene. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren als Chlorür unlöslich, wird aber durch verschiedene Stoffe langsamer oder schneller in Chlorid umgewandelt, wo es sich dann als solches löst. So bewirkt z. B. kochende Salzsäure, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers, den Uebergang in Chlorid. Aehnlich wirken,

jedoch unter Lösung des sich trennenden Metalls, kochende Salpetersäure oder Schwefelsäure im concentrirten Zustande. Schwefelsaures Ammoniak löst Calomel auf. Salmiaklösung, und in geringerem Grade Kochsalz und andere lösliche Chlormetalle, bewirken im Ueberschuss zugesetzt Zersetzung in Metall und Quecksilberchlorid. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid, Mangansuperoxyd oder Manganoxyd und Salzsäure geht das Chlorür in Chlorid über. Auch manche organische Substanzen, die Verwandtschaft zu Quecksilberchlorid besitzen, scheinen eine ähnliche Spaltung bewirken zu können, worauf, im Verein mit der Wirkung der Chlormetalle des Organismus auf das Calomel, vielleicht die Wirkung desselben im Körper theilweise beruht. Manche reducirende Stoffe, z. B. Zinnchlorür, wandeln das Calomel in metallisches Quecksilber um.

Sehr leicht wird es zersetzt durch freie und selbst kohlensaure Alkalien, durch lösliche und selbst viele unlösliche, aber fein zertheilte Schwefelmetalle und durch Schwefelwasserstoff. — Auch das Licht scheint allmählig zersetzend auf das Calomel zu wirken; es wird durch Insolation grau. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich mit vielen anderen Stoffen, z. B. mit Phosphor unter Bildung von Phosphorchlorür und Phosphorquecksilber. Durch flüssiges Aetzammoniak entsteht ein graues, früher unter dem Namen Merc. cinereus Saunderi gebräuchliches, wahrscheinlich aus $Hg_2Cl + Hg_2NH_2$ bestehendes Pulver, während das sich bildende Chlorammonium gelöst bleibt. — Blausäurehaltige Flüssigkeiten bilden mit dem Calomel lösliches Quecksilbercyanid, freie Salzsäure und metallisches Quecksilber.



2. Quecksilberchlorid, $HgCl = \begin{array}{r} 73{,}82 \ Hg \\ 26{,}18 \ Cl \\ \hline 100{,}00. \end{array}$ §. 637.

Synonyme: Einfach Chlorquecksilber, Hydrarg. muriat. oxydatum, Mercurius sublimatus corrosivus, Sublimat, Aetzsublimat, Hydrarg. perchloratum u. s. w.

Der Sublimat ist eines der am längsten bekannten Quecksilberpräparate. Schon Geber im 8. Jahrhundert beschreibt die Darstellung desselben.

Auch dieses Präparat kann gleich dem vorigen auf trocknem und auf nassem Wege erhalten werden. Erstere Bereitungsweise ist im Grossen die gebräuchlichere.

Bei der Darstellung auf trocknem Wege erhitzt man ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz in passenden Gefässen im Sandbad.



$$HgO, SO_3 + NaCl = NaO, SO_3 + HgCl.$$

Auf nassem Wege löst man entweder Quecksilber in Königswasser, oder Quecksilberoxyd in Salzsäure und verdampft zur Krystallisation.

Bei der Darstellung des Sublimats in chemischen Fabriken wird immer der trockne Weg angewendet. Schwefelsaures Quecksilberoxyd und Kochsalz werden möglichst trocken in die Sublimirgefässe, welche meistens Retorten von sehr dünnem ordinärem Glase sind, eingefüllt; bisweilen wird auch, um die Bildung von Quecksilberchlorür, aus etwa vorhandenem schwefelsaurem Quecksilberoxydul, zu vermeiden, etwas pulverisirter Braunstein zugemischt, die Retorte in ein Sandbad eingegraben, und bei allmählig gesteigertem Feuer die Sublimation bewirkt. Die Retorten werden dann zerschlagen und der sublimirte Kuchen herausgenommen.

Die sächs. und östr. Pharmakopöe gestatten den Ankauf des in Fabriken erzeugten Productes. Die bair. und preuss. Pharm. schreiben ohne hinreichenden Grund die Bereitung desselben in der Apotheke vor, was jedoch in den meisten Fällen nicht geschieht.

Nach der Vorschrift dieser letzteren Pharmakopöen wird 1 Pfund Quecksilber mit $1\frac{1}{2}$ Pfund roher Schwefelsäure in schwefelsaures Quecksilberoxyd umgewandelt und dieses Salz so lange im Sandbade erhitzt, bis keine schweflige Säure mehr entweicht, und das Ganze zu einer völlig trocknen weissen Salzmasse geworden ist. Diese wird fein zerrieben und mit dem gleichen Gewichte trocknem, fein gepulvertem Kochsalz gemischt. Dieses Gemenge wird hierauf nach der preuss. Pharm. in einer gläsernen Retorte mit Vorlage, nach der bair. Pharm. in einem Glaskolben im Sandbade bei allmählig verstärktem Feuer dem Sublimationsprocesse unterworfen, das fertige Product nach dem Zerschlagen des Gefässes herausgenommen und sorgfältig aufbewahrt.

Das auf trockenem Wege bereitete Quecksilberchlorid stellt eine weisse, zusammenhängende, krystallinische, schwere Masse von 6,5 spec. Gewicht dar, die sich leicht zerreiben lässt, keinen gelben Strich besitzt, und ein ganz weisses Pulver liefert. Es löst sich in 16 Theilen kaltem und in 3 Theilen kochendem Wasser, in $2\frac{1}{2}$ Theilen kaltem und $1\frac{1}{2}$ Th. kochendem Weingeist und in 3 Theilen Aether. Beim Erhitzen bis + 265° C. schmilzt es, kocht bei + 295° C. und verdampft ohne Rückstand. Die Dämpfe desselben sind sehr giftig und bewirken heftiges Niessen und Thränen der Augen. Es ist nach dem Phosphor und der arsenigen Säure das stärkste anorganische Gift. Die wässrige Lösung desselben reagirt sauer und liefert beim Verdunsten kleine, vierseitige, rhombische Säulchen mit zweiflächiger Zuspitzung. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes scheidet sich aus der wässrigen Lösung Quecksilberchlorür aus. Dieselbe Reduction bewirken verschiedene chemische Stoffe, z. B. schweflige Säure, Zinnchlorür, manche organische Stoffe u. s. w.

Durch Eiweisslösung wird das Quecksilberoxyd sehr stark gefällt und es sind daher Eiweiss enthaltende Flüssigkeiten und Milch als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Sublimat empfohlen worden.

Das Quecksilberchlorid findet in der Medicin, ferner zur Conservirung thierischer und vegetabilischer Stoffe (Kyanisirung) Anwendung.

Das Quecksilberchlorid kann sich in mehreren Verhältnissen mit Quecksilberoxyd zu Oxychloriden verbinden, die meistens schwer- oder unlöslich sind.

Auch mit den Chloralkalimetallen verbindet es sich, und unter diesen Verbindungen ist namentlich die mit dem Chlorammonium, bekannt unter dem Namen Alembrothsalz, $HgCl + NH_4Cl + HO$, hervorzuheben. Sie wird in flachen rhombischen Prismen erhalten, wenn gleiche Aequivalente beider Stoffe, in Wasser gelöst, der Verdunstung überlassen werden.

Der Liquor Hydrarg. bichlor. corros. der preuss. Pharm., durch Auflösen von je 24 Gran Sublimat und Salmiak in 2 Pfund destillirten Wassers bereitet, enthält von diesem Doppelsalz 2 Gran in 1 Unze.

3. Unter den Namen: weisser Präcipitat, Hydrargyrum praecipitatum album, Mercur. praecip. albus, Hydrarg. bichloratum ammoniatum, Hydrarg. amidato-bichloratum ist schon seit Raymund Lull im 15. Jahrhundert ein Präparat bekannt, welches, theils durch Fällen der Auflösung des Alembrothsalzes mit kohlensaurem Natron, theils durch Fällung der wässrigen Lösung des Quecksilberchlorids mit kaustischem Ammoniak erhalten wurde, und einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag bildete. Man hat später erkannt, dass die Zusammensetzung und das Verhalten dieses Niederschlags ein verschiedenes war, je nachdem derselbe nach der ersteren oder letzteren Weise erhalten wurde. §. 638.

Das durch Fällung der Alembrothsalz-Lösung mit kohlensauren Alkalien erhaltene Präparat ist in der Wärme schmelzbar, und wurde daher auch früher schmelzbarer Präcipitat genannt. Seine chemische Constitution ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. ($HgCl + HgNH_2 + NH_4Cl$?)

Die Darstellung des weissen Präcipitats durch vorsichtige Fällung der Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak ist die jetzt am meisten gebräuchliche. Das auf diesem Wege gewonnene Präparat ist nicht schmelzbar, zersetzt sich aber beim Erhitzen in Quecksilberchlorür, Ammoniak und Stickstoff. Beim Kochen und sogar bei längerem Waschen mit Wasser färbt sich das Präparat gelb; es entweicht Ammoniak und das Wasser enthält Chlorammonium. In Säuren ist es löslich. Alkalien entwickeln daraus beim Erwärmen Ammoniak, während ein gelber Quecksilberoxyd, Chlor, Stickstoff und Wasserstoff enthaltender Körper zurückbleibt. Die empirische Formel des durch Ammoniak gefällten Präparates ist: Hg_2ClNH_2, und es kann dasselbe hiernach entweder als eine Verbindung aus $HgCl + HgNH_2$, also aus Quecksilberchlorid + Quecksilberamid, oder als ein Chlorammonium, in welchem 2 Aequivalente

Wasserstoff durch 2 Aequiv. Quecksilber ersetzt sind, $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ Hg \\ Hg \end{matrix}\right\}$ N, Cl (Dimercurammoniumchlorid genannt), angesehen werden. Es könnte aber auch, und dafür sprechen einige Versuche von R. Wagner, eine Verbindung aus HgCl + $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ Hg \end{matrix}\right\}$ N (d. h. einem Ammoniak, in welchem das dritte Aequiv. H durch Hg ersetzt ist), sein.

Nach der Vorschrift der preuss., bair. und östr. Pharmakopöe werden 4 Gew.-Theile Quecksilberchlorid in 72 (nach der östr. Pharm. in 84) Gew.-Theilen destillirten Wassers gelöst, filtrirt, und zur erkalteten Lösung 6 Unzen oder so viel Aetzammoniakflüssigkeit gesetzt, als zur vollständigen Fällung nöthig ist. Nach der sächs. Pharm. wird Sublimat q. l. in der nöthigen Menge destillirten Wassers gelöst und Aetzammoniak q. s. hinzugefügt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser, dem nach der preuss. Pharm. eine geringe Menge Aetzammoniak zugesetzt wird, ausgewaschen an einem dunklen Orte getrocknet und gegen Licht geschützt aufbewahrt.

Das reine Präparat muss weiss und nicht gelb sein, sich in Säuren ohne Rückstand lösen, und sich beim Erhitzen vollkommen verflüchtigen.

Jod und Quecksilber lassen sich schon durch blosses Zusammenreiben mit einander verbinden, und es bildet sich dabei, je nach den relativen Mengen beider, entweder Jodür oder Jodid. Noch leichter geht die Verbindung vor sich, wenn beide im flüssigen Zustande auf einander wirken, wenn also das Jod in Weingeist aufgelöst mit dem flüssigen Quecksilber in Berührung kommt. Endlich kann die Verbindung beider Stoffe auch auf dem Wege der doppelten Zersetzung stattfinden, indem Jodwasserstoffsäure auf die Oxyde des Quecksilbers oder lösliche Jodmetalle auf lösliche Quecksilbersalze einwirken.

§. 639. 4. Quecksilberjodür, $Hg_2J = \begin{matrix} 61{,}18 \text{ Hg} \\ 38{,}82 \text{ J} \\ \hline 100{,}00 \end{matrix}$, auch Hydrarg. jodatum flavum s. viride genannt, wird am reinsten durch Zusammenreiben von 8 Theilen Quecksilber mit 5 Theilen Jod, unter Zusatz von etwas Weingeist erhalten, bis das Ganze zu einem dunkelgrüngelben Pulver geworden ist. Man wäscht dieses noch mit Weingeist aus, bis dieser nichts mehr löst, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln und bewahrt es vor dem Lichte geschützt auf.

Dieses ist auch das Verfahren, welches die Pharmakopöen zur Darstellung dieses Präparates vorschreiben.

Man kann dasselbe wohl auch durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Jodkalium darstellen; allein in Folge der Ein-

wirkung der überschüssigen Salpetersäure auf das Jodkalium und des dadurch bedingten Freiwerdens von Jod mischt sich dem Quecksilberjodür mehr oder minder Quecksilberjodid bei, d. h. es bildet sich theilweise die nachher zu beschreibende intermediäre Verbindung.

Das durch Zusammenreiben der beiden Bestandtheile dargestellte Quecksilberjodür bildet ein dunkelgelbgrünes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich ist, sich beim raschen Erhitzen unverändert subflimiren lässt, aber sowohl durch langsames Erhitzen, als auch durch Einwirkung des Sonnenlichtes, in Jodid und metallisches Quecksilber zerlegt wird. Auch durch Jodkalium oder durch Jodwasserstoffsäure zersetzt es sich in Quecksilber und in sich lösendes Jodid.

Das zum medicinischen Gebrauch bestimmte muss frei von Jodid sein, daher mit Weingeist geschüttelt und filtrirt, an diesen nichts Lösliches abgeben.

5. Quecksilberjodid, $HgJ = \begin{array}{l} 44{,}07\ Hg \\ 55{,}93\ J \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, Hydrargyrum bijodatum, Mercurius jodat. ruber. Diese Verbindung kann durch Zusammenreiben beider Bestandtheile in dem Verhältnisse von 10 Th. Quecksilber auf $12\frac{1}{2}$ Th. Jod unter Benetzung mit Weingeist, oder durch Schütteln von Quecksilber mit Jodtinctur in denselben Verhältnissen beider Stoffe, erhalten werden; allein es ist schwierig, das Präparat ganz frei von Jodür auf diesem Wege zu gewinnen. Reiner und leichter erhält man es durch Zersetzung einer Auflösung von 1 Aequiv. Sublimat mit 1 Aequiv. Jodkalium. §. 640.



$$HgCl + KaJ = HgJ + KaCl.$$

Diese letztere Methode der Gewinnung ist auch die von den Pharmakopöen vorgeschriebene, wonach 1 Thl. Quecksilberchlorid in 16—18 Theilen warmem destillirtem Wasser gelöst, und dieser Lösung $1\frac{1}{4}$ Theil Jodkalium in 4 Unzen dest. Wasser unter beständigem Umrühren zugesetzt wird. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und gut aufbewahrt.

Das durch Fällung bereitete Quecksilberjodid ist ein lebhaft scharlachrothes Pulver, in Wasser wenig, in kochendem Weingeist leichter löslich. Es löst sich leicht in überschüssigem Jodkalium, und kann aus einer heissen, concentrirten Lösung desselben bei langsamem Erkalten in rothen quadratischen Oktaedern erhalten werden. Auch in kochender Salzsäure löst es sich, unter partieller Zersetzung in Jodwasserstoffsäure und Quecksilberchlorid, auf. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich rothe Krystalle von Jodid aus. — Wird das Quecksilberjodid erhitzt, so schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten die gelbe Farbe beibehält. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt es und bildet gelbe, blättrige Krystallmassen, die aus geraden rhombischen Prismen

bestehen. Es ist also ein dimorpher Körper (vergl. §. 127) Diese gelbe Modification geht beim Reiben, Ritzen oder durch starke Erschütterung, ja selbst bei längerem Aufbewahren von selbst, in die rothe Modification über.

Das Quecksilberjodid löst sich auch in Quecksilberchloridlösung, namentlich beim Erwärmen auf, und aus der erkaltenden Auflösung fällt je nach der Menge des aufgelösten Jodids entweder ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung HgJ + HgCl, oder es scheiden sich weisse Krystalle aus HgJ + 2 HgCl ab.

Eine ähnliche Verbindung, gemengt mit Jodid, scheint sich zu bilden, wenn viel Sublimatlösung mit einer unzureichenden Menge von Jodkalium zusammentrifft.

Mit Ammoniak können sich 1 oder 2 Aequivalente Quecksilberjodid zu weissen oder schwachgelben Krystallen verbinden.

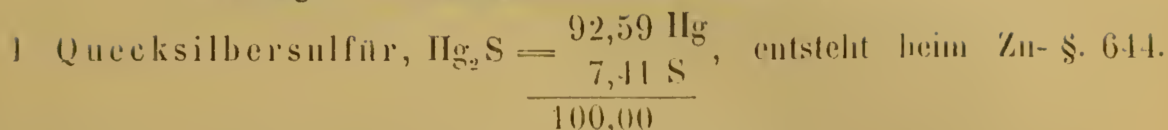
§. 641. 6. Quecksilberjodürjodid, Hg_2J, 2 HgJ, entsteht beim Fällen und Digeriren einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium, welches freies Jod enthält; ferner bei längerer Einwirkung von Quecksilberjodid auf metallisches Quecksilber bei Anwesenheit von Weingeist. Es ist ein gelbes, in Wasser und Weingeist unlösliches krystallinisches Pulver.

§. 642. 7. Quecksilberbromür, Hg_2Br, kann entweder durch Sublimation von 8 Theilen Quecksilberbromid mit 4¼ Th. metallischem Quecksilber, oder durch Zusammenreiben von 5 Theilen metallischem Quecksilber mit 2 Theilen Brom, unter Zusatz von etwas wässrigem Weingeist, oder durch Fällen einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Bromkalium erhalten werden. Es ist, durch Fällung dargestellt, ein weisses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver; durch Sublimation gewonnen eine weisse, faserig krystallinische Masse. Es hat die grösste Aehnlichkeit im Ansehen und Verhalten mit dem Quecksilberchlorür. Mit Kalihydrat digerirt, scheidet es schwarzes Oxydul aus, während das Brom an Kalium tritt, sich löst und im Filtrat nachgewiesen werden kann.

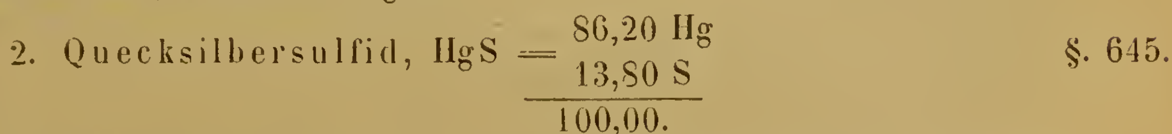
§. 643. 8. Quecksilberbromid, HgBr, kann sowohl durch unmittelbare Vereinigung der Elemente, unter Vermittlung von Weingeist, in dem Verhältniss von 4½ Th. Brom auf 5 Quecksilber, als auch durch Sublimation von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Bromkalium dargestellt werden. — Weisse, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, silberweisse Blättchen oder 4seitige Säulen, von scharf metallischem Geschmack, in der Hitze schmelzbar und flüchtig.

Auch das Bromid bildet mit dem Oxyd, mit anderen löslichen Brommetallen, und mit Ammoniak Verbindungen.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel.



1. Quecksilbersulfür, $Hg_2S = \frac{\begin{array}{r}92{,}59\ Hg\\ 7{,}41\ S\end{array}}{100{,}00}$, entsteht beim Zusammenkommen von Schwefelwasserstoff oder löslichen Schwefelalkalimetallen oder von unterschwefligsaurem Natron mit Quecksilberoxydulsalzen oder den ihnen entsprechenden Haloiden. — Es ist ein schwarzer Niederschlag, der sich beim Erwärmen sehr leicht in metallisches Quecksilber und Quecksilbersulfid zersetzt, und an kochende Salpetersäure die Hälfte seines Quecksilbers abgibt. §. 644.



2. Quecksilbersulfid, $HgS = \frac{\begin{array}{r}86{,}20\ Hg\\ 13{,}80\ S\end{array}}{100{,}00.}$ §. 645.

Diese Verbindung kann in zwei verschiedenen Zuständen erhalten werden:

a) amorphes oder schwarzes Quecksilbersulfid, Hydrargyrum sulfuratum nigrum, Aethiops mineralis.

Man erhält dieses Präparat entweder durch Fällung der Quecksilberoxydsalze oder des Quecksilberchlorids mit überschüssigem Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalimetallen; oder durch Zusammenreiben oder Schütteln von Quecksilber mit fein zertheiltem Schwefel oder mit Mehrfach-Schwefelalkalimetallen; oder durch Schmelzen von Schwefel und Quecksilber.

Die Pharmakopöen geben übereinstimmend zur Bereitung des Aethiops mineralis die Vorschrift: gleiche Theile Quecksilber und gewaschene Schwefelblumen unter Befeuchtung mit etwas Weingeist oder Wasser (unter mässiger Erwärmung Ph. bor.) so lange zu reiben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sind. — Das so erhaltene, feine, schwarze Pulver soll nach der preuss. Pharm. an Salpetersäure kein Quecksilber abgeben, nach der östr. Pharm. in der Hitze vollkommen flüchtig und in Kalilauge löslich sein.

Da 100 Theile Quecksilber blos 16 Th. Schwefel zur Bildung von Quecksilbersulfid nöthig haben, so ist der Aethiops mineralis der Pharmakopöen jedenfalls ein Gemenge von amorphem Quecksilbersulfid mit Schwefel.

Mit dem gleichen Gewichte schwarzen Schwefelantimons zusammen gerieben, bildet sich der sogenannte Aethiops antimonialis oder das Hydr. stibiato-sulfuratum der Pharmakopöen.

Das amorphe schwarze Quecksilbersulfid löst sich unter Zersetzung in kochendem Königswasser, ist aber, wenn rein, unlöslich in Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. Auch von Schwefelkalium, bei Anwesenheit von freiem Kali, wird es aufgenommen, während Schwefelammonium ohne Wirkung auf dasselbe ist. Es entsteht dabei eine krystallisirbare Doppelverbindung aus HgS, KaS + 6 HO. Das Quecksilbersulfid oxydirt sich nicht an der Luft und kann bei 100°, ohne Veränderung zu erleiden, getrocknet werden.

b) Krystallinisches oder rothes Quecksilbersulfid. Es kommt als natürlicher Zinnober vor und wird künstlich dargestellt (Cinnabaris nativa et factitia).

Die künstliche Darstellung desselben kann sowohl auf nassem, als auf trocknem Wege geschehen. — Im ersteren Falle wird der durch Zusammenreiben von 1 Theil Schwefelblumen und 6—7 Theilen Quecksilber bereitete Aethiops mit 2—3 Theilen einer concentrirten Lösung von Fünffach-Schwefelkalium, entweder längere Zeit umgeschüttelt, oder gelinde erwärmt. Das Umschütteln lässt man in einem sehr starken, gut verschlossenen Glase, nach Martius durch eine Sägemühle ausführen, wobei in 2—3 Tagen die Zinnoberbildung vollendet ist. — Mit Uebergehung der zahlreichen Vorschriften für die Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege, sei hier nur noch erwähnt, dass auch durch Digestion von frisch gefälltem weissem Präcipitat mit Mehrfach-Schwefelammonium ein schöner Zinnober erhalten werden kann, dessen Farbe namentlich durch Digestion mit concentrirter Kalilösung noch lebhafter wird. — Zur Darstellung des Zinnobers auf trocknem Wege wird der aus 1 Theil Schwefel und 6 Theilen Quecksilber durch Zusammenschmelzen bereitete Aethiops in eisernen Gefässen so weit erhitzt, bis derselbe mit einer kleinen Explosion schmilzt, und der überschüssige Schwefel anfängt zu brennen. Man bedeckt nun das Gefäss mit einem genau passenden Thonhelm, gibt stärkere Hitze, und bewirkt dadurch die Sublimation der Verbindung in den irdenen Helm. Aus diesem wird das Präparat nach dem Zerschlagen desselben rein herausgenommen. — Im Kleinen kann die Sublimation ähnlich wie die des Calomels und Sublimats in einem trocknen Kolben oder in einem Arzneiglase geschehen, nachdem der wie oben bereitete Aethiops im pulverisirten Zustande in dieselben eingefüllt wurde. Das Glasgefäss stellt man auf einen Tiegel mit Sand zwischen schwach glühende Kohlen. Das Verstopfen der Oeffnung beseitigt man mittelst eines starken Eisendrahtes.

Die preuss., sächs. und östr. Pharmak. gestatten den Ankauf des in chemischen Fabriken bereiteten Zinnobers, der jedoch auf seine Reinheit geprüft werden muss. — Die bair. Pharmak. gibt zur Darstellung auf nassem Wege folgende Vorschrift: 15 Unzen Quecksilber werden mit 5½ Unze gewaschener Schwefelblumen in einem steinernen Mörser so innig gemengt, dass keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen sind, dann mit einer Mischung aus 16 Unzen ätzender Kalilauge und 8 Unzen destillirtem Wasser nach und nach übergossen. Man setzt das Ganze, unter fleissigem Umrühren oder Umschütteln und unter bisweiliger Ersetzung des verdunstenden Wassers, einer Temperatur von 36° so lange aus, bis es anfängt ein gallertartiges Aussehen zu bekommen, worauf man so lange Wasser zusetzt und noch so lange digerirt, bis die schwarze Farbe sich in eine lebhaft rothe verwandelt hat. — Der gebildete Zinnober wird mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen, dann getrocknet und zerrieben.

Man hat den käuflichen Zinnober verfälscht gefunden mit Mennige, Eisenoxyd,

basisch chromsaurem Bleioxyd, Ziegelmehl, Drachenblut u. s. w. Diese sämmtlichen Verfälschungen bleiben zurück, wenn derselbe so stark erhitzt wird, dass er sich verflüchtigt. Das Drachenblut wird dabei verkohlt. Es kann auch aus einer weiteren Probe durch Behandeln mit Alkohol extrahirt und nachgewiesen werden.

Der auf nassem Wege bereitete Zinnober kann metallisches Quecksilber eingemengt enthalten. In diesem Falle wird er beim Uebergiessen mit Schwefelammonium sich schwarz färben, und durch Behandeln mit Salpetersäure ohne Veränderung seiner Farbe eine Lösung geben, die durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Wird durch die Salpetersäure die Farbe des Zinnobers bräunlich, und bewirkt verdünnte Schwefelsäure in der salpetersauren Lösung eine weisse Fällung, so ist Mennige zugegen.

Der auf nassem Wege bereitete reine Zinnober ist ein lebhaft scharlachrothes Pulver, welches je nach der Art der Darstellung verschiedene Nüancen darbietet. Der auf trocknem Wege durch Sublimation gewonnene bildet, ehe er zu Pulver zerrieben ist, dunkel cochenillerothe, faserige, glänzende, krystallinische Massen von 8,1 spec. Gewicht, die beim Reiben ihren Glanz verlieren, und je nach der Feinheit des Pulvers verschiedene Farbentöne des Scharlachroths darbieten. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel des Zinnobers zu schwefliger Säure, während Quecksilber frei wird.

Salzsäure löst von reinem Zinnober nichts auf; Salpetersäure zersetzt nur nach längerem Kochen geringe Mengen desselben; Königswasser zersetzt und löst ihn schon in der Kälte unter Bildung von Quecksilberchlorid, Schwefelsäure und freiem Schwefel. — Alkalien und alkalische Erden, Eisen, Zinn, Antimon u. s. w. zersetzen ihn beim Glühen unter Freiwerden von Quecksilber.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak färbt den Zinnober unter Bildung von Schwefelsilber u. s. w. alsbald schwarz.

Der Zinnober findet in der Medicin nur wenig Anwendung; desto mehr aber in der Technik, zur Siegellackbereitung, als Malerfarbe u. s. w.

Das Quecksilbersulfid bildet mit dem Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid, Quecksilberbromid und mit den Quecksilberoxydsalzen zusammengesetzte Verbindungen, in denen je ein Aequivalent dieser letzteren mit 2 Aequiv. des Sulfids verbunden ist, z. B. 2 HgS, HgCl. Diese entstehen, wenn Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium in geringer Menge zu Auflösungen der Oxydsalze oder des Chlorids kommen, oder leichter noch, wenn saure Auflösungen von Quecksilberchlorid oder Quecksilberoxydsalzen zu 2 Aequiv. mit 3 Aequiv. unterschwefligsaurem Natron zusammenkommen, in der Gestalt weisser oder gelber Niederschläge, die durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels schnell durch Gelb und Braun ins Schwarze, d. h. in vollständiges Sulfid übergehen. — Dieses Verhalten ist so charakteristisch für das Quecksilber, dass es bei analytischen Versuchen meistens schon dadurch erkannt oder vermuthet werden kann. §. 646.

Verbindungen des Quecksilbers mit den übrigen nichtmetallischen Elementen.

§. 647. Phosphorquecksilber soll sich sowohl durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente bei erhöhter Temperatur, als auch beim Kochen des Quecksilberoxyds oder Chlorids mit Phosphor und Wasser, als eine schwarze oder braune, leicht zersetzbare Masse bilden.

Durch Erhitzen von Quecksilberchlorür in Phosphordampf, oder in einem Strome von Phosphorwasserstoff, soll ein rothes Phosphorquecksilber entstehen. — Endlich hat H. Rose eine gelbe Verbindung aus $3\,HgCl + Hg_3P + 8\,HO$ erhalten, als er Phosphorwasserstoff durch Sublimatlösung leitete. Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich die Verbindung in Hg, HCl und PO_3.

Auch Arsenquecksilber lässt sich theils durch directe Vereinigung bei höherer Temperatur, theils durch Destillation von Quecksilberchlorür mit Arsenik darstellen.

Stickstoffquecksilber Hg_3N bildet sich, wenn Quecksilberoxyd (aus dem Chlorid durch überschüssiges Kali gefällt und bei höchstens 40—50 getrocknet) in trocknem Ammoniakgas auf höchstens 100° erwärmt wird. — Es ist ein rothbraunes Pulver, welches beim Erhitzen, Reiben, Schlagen, oder bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sehr lebhaft verpufft, durch Licht und Luft langsam, durch Wasser binnen 24 Stunden allmählig zersetzt wird. Auch Säuren und Alkalien wirken zersetzend auf dasselbe ein.

Verbindungen des Quecksilbers mit Metallen.

§. 648. Diese Verbindungen, Amalgame genannt, entstehen grossentheils durch unmittelbare Vereinigung der Elemente. Bestimmte Aequivalent-Verhältnisse lassen sich meistens nur dann nachweisen, wenn dieselben, wie z B. das natürlich vorkommende Silberamalgam, krystallisirt sind. Von den Amalgamen der bis jetzt abgehandelten Elemente sind ausser dem bereits auf S. 276 abgehandelten Ammoniumamalgam noch kurz zu nennen:

1. Das Kaliumamalgam und Natriumamalgam. Beide Metalle vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung und zum Theil Feuererscheinung mit Quecksilber, zu, je nach der Menge desselben, theils festen, krystallinischen, theils breiartigen, an der Luft und in Wasser sich allmählig zersetzenden Massen. — Aehnlich verhalten sich auch die Amalgame des Baryums, Strontiums und Calciums.

2. Eisenamalgam lässt sich nur durch Elektrolyse von Eisenlösungen bei Anwendung von Quecksilber als negativem Pol erhalten;

Kobalt- und Nickelamalgam nur durch Zersetzung ihrer concentrirten Chlormetalle mittelst Natriumamalgam.

3. Zink, Kadmium, Wismuth, Kupfer, Blei, Silber, Gold vereinigen sich direct mit Quecksilber und lösen sich zum Theil in einem Ueberschuss desselben vollkommen auf.

Die Amalgame des Kupfers und Kadmiums, die am leichtesten erhalten werden, wenn man diese Metalle im höchst fein zertheilten Zustande, wie sie z. B. aus ihren Lösungen durch andere Metalle niedergeschlagen werden, mit Quecksilber anrührt, besitzen die für die Zahnheilkunde nützliche Eigenschaft, frisch bereitet teigartige Consistenz zu besitzen, nach kurzer Zeit aber zu harten, compacten, durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht angreifbaren Massen zu werden. — Insbesondere ist ein, aus 1 Thl. Kadmium und 2 Thl. Zinn, durch Auflösen in überschüssigem Quecksilber und Auspressen durch Leder dargestelltes Amalgam, welches durch Kneten erweicht, ohne zu bröckeln, und nach einiger Zeit erhärtet, gut zu gebrauchen, weil es sich im Zahne nicht schwärzt.

Analytische Nachweisung und Bestimmung der Quecksilberverbindungen.

Das metallische Quecksilber und seine Verbindungen sind im reinen, §. 649. ungemischten Zustande an ihren oben geschilderten Eigenschaften in der Regel leicht zu erkennen. Ihre Flüchtigkeit bei erhöhten Temperaturen, die charakteristische Färbung mehrerer Verbindungen, die Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser geben Anhaltspunkte genug zur Diagnose derselben. Sollten metallisches Quecksilber oder Verbindungen desselben in Mischung mit anderen Stoffen, z. B. in Salben, Pulvern, Mixturen u. s. w., nachzuweisen sein, so wird man auch hier bald zum Ziele kommen, wenn man das Quecksilber von den beigemengten Stoffen trennt. Bei Salben kann man z. B. durch längeres ruhiges Schmelzen des Fettes, und nachheriges Abgiessen desselben den Bodensatz sammeln und mit warmem Alkohol behandeln, worin das Präparat entweder unlöslich ist (Quecksilber und seine Oxyde, Calomel, weisser Präcipitat u. s. w.), während die letzten Reste des Fettes gelöst werden, oder beide sich lösen (Sublimat, Quecksilberbromid und kleine Mengen von Jodid u. s. w.). — Bei Pulvern wird entweder der beigemengte Stoff sich lösen, z. B. Zucker, während das Quecksilberpräparat unlöslich ist; oder es findet das Gegentheil statt. Stets wird man aber durch Behandlung mit Wasser oder mit Säuren Lösungen oder unlösliche Rückstände erhalten, in denen die Quecksilberpräparate nach dem, was über die Eigenschaften derselben bereits mitgetheilt ist, und nach den analytischen Beziehungen, die sogleich noch mitgetheilt werden sollen, leicht erkannt werden können.

Wegen der Häufigkeit des Vorkommens solcher Fälle bei medicinischen und pharmazeutischen Untersuchungen möge hier neben den Reactionen der Oxydul- und Oxydsalze des Quecksilbers auch noch eine kurze Uebersicht des Verhaltens der gewöhnlichsten Präparate folgen.

§. 650. 1. Alle Quecksilberverbindungen sind beim Erhitzen im Glasröhrchen flüchtig.

2. Quecksilberoxydul und Mercur. solub. Hahnemanni sind schwarz, in Wasser unlöslich, in kalter Salpetersäure löslich. Die Lösung gibt die unten sub 11, a—e beschriebenen Reactionen.

3. Quecksilberoxyd ist ziegelroth, in Salzsäure und in Salpetersäure löslich. Die Lösung gibt die Reactionen sub 12.

4. Quecksilberchlorür (Calomel) ist weiss, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, wird durch Kalihydrat schwarz, durch Zinnchlorür grau.

5. Quecksilberchlorid (Sublimat) ist weiss, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, die Lösung gibt die Reactionen sub 12.

6. Quecksilberchlorid-Amid (Merc. praecip. alb.) ist weiss, in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich; die Lösung gibt die Reactionen sub 12.

7. Quecksilberjodür ist dunkelgrüngelb, in Wasser und Salzsäure unlöslich, färbt sich durch Kalihydrat schwarz.

8. Quecksilberjodid ist als Pulver scharlachroth, in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich, löslich in Jodkalium und in überschüssigem Kalihydrat.

9. Quecksilberbromür und Quecksilberbromid verhalten sich wie die entsprechenden Chlor-Verbindungen. Die von den durch Kalihydrat erzeugten Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit gibt aber die Reactionen des Broms.

10. Das amorphe Quecksilbersulfid ist schwarz, das krystallinische roth. Beide sind in Wasser unlöslich, und werden von Salzsäure, von verdünnter Salpetersäure und von Kalihydrat nicht verändert. — Der Aethiops mineralis löst sich dagegen beim Kochen mit Kalihydrat auf in Folge der Bildung von Schwefelkalium aus dem freien, darin enthaltenen Schwefel.

11. Die Quecksilberoxydulsalze sind farblos. Das salpetersaure neutrale Salz zersetzt sich mit Wasser in unlösliches basisches und lösliches saures Salz. Die löslichen Salze werden gefällt:

a) durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder unterschwefligsaures Natron schwarz. Die Eigenschaften des entstandenen Hg_2S siehe oben §. 644.

b) durch Salzsäure und lösliche Chlormetalle weiss. Hg_2Cl. Eigenschaften: §. 636.

c) durch Kali oder Ammoniak schwarz. Hg_2O oder $(2 Hg_2O + NO_5 + Hg_2NH_2)$. Vergl. §. 626.

d) durch Zinnchlorür erst weiss, dann grau, beim Kochen mit Salzsäure, nach Entfernung der Flüssigkeit, sich zu Kügelchen vereinigend.

Der weisse Niederschlag ist Quecksilberchlorür, der graue metallisches Quecksilber.



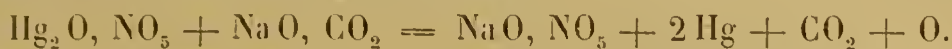
$$Hg_2Cl + SnCl = SnCl_2 + 2\,Hg.$$

e) Blankes metallisches Kupfer mit einem Tropfen der Quecksilberoxydullösung berührt, bekommt einen mattgrauen Amalgamfleck, der durch Reiben weiss und glänzend wird. Beim Erhitzen verschwindet die scheinbare Versilberung wieder.



$$Hg_2O, NO_5 + Cu = CuO, NO_5 + 2\,Hg.$$

f) Trockne Quecksilberoxydulsalze mit kohlensaurem Natron fein zerrieben und im trocknen Glasröhrchen erhitzt, geben einen Anflug von metallischem Quecksilber.



$$Hg_2O, NO_5 + NaO, CO_2 = NaO, NO_5 + 2\,Hg + CO_2 + O.$$

12. Die Quecksilberoxydsalze und die mit ihnen correspondirenden löslichen Haloidsalze werden hauptsächlich durch folgende Reactionen erkannt:

a) Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder unterschwefligsaures Natron geben in geringer Menge weisse oder gelbe Niederschläge, die durch weiteren Zusatz dieser Reagentien gelb, braun und endlich schwarz werden. Vergl. §. 646. Eigenschaften des schwarzen Niederschlags (HgS) in §. 645.

b) Kali- oder Natronhydrat bewirken, in geringer Menge zugesetzt, rothbraune, in grösserer Menge gelbe, bei Anwesenheit von Ammoniak-Salzen aber weisse Niederschläge. Erstere sind basische Salze; bei Quecksilberchlorid ist der rothbraune Niederschlag Quecksilberoxychlorid (HgCl, 3 HgO); die gelben Niederschläge sind Quecksilberoxyd; die bei Anwesenheit von Ammoniaksalz entstehenden weissen sind Amid-Verbindungen. Vergl. bezüglich der letzteren §. 638.

c) Aehnliche weisse Niederschläge ruft auch Ammoniak hervor. Vergl. §. 638.

d) Jodkalium fällt scharlachrothes Quecksilberjodid. Eigenschaften siehe §. 640.

e) Phosphorsaures Natron bewirkt in den möglichst neutralen Lösungen von Quecksilberoxydsalzen, nicht aber in denen des Quecksilberchlorids, einen weissen, flockigen, beim Stehen in der Flüssigkeit schnell krystallinisch werdenden, in freier Salpetersäure löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd ($3\,HgO, PO_5$). Dieser Niederschlag ist in Kochsalz vollkommen löslich, so lange er noch nicht krystallinisch geworden ist.

f) In gleicher Weise verhalten sich: Oxalsäure, Harnstoff, doppelt chromsaures Kali, Ferridcyankalium u. s. w., nur ist der durch chromsaures Kali bewirkte Niederschlag roth, und der durch Ferridcyankalium erzeugte gelb und letzterer in Salpetersäure nicht löslich.

g) *Kohlensaurer Baryt* fällt die Quecksilberchloridlösung nicht, wohl aber die des salpetersauren Oxydes.

h) *Zinnchlorür* fällt die Quecksilberoxydsalze und das Chlorid weiss durch Bildung von Quecksilberchlorür. Ein Ueberschuss des Zinnchlorürs färbt den Niederschlag grau und gibt unter denselben Verhältnissen, wie bei den Oxydulsalzen, Kügelchen von metallischem Quecksilber.

i) *Metallisches Kupfer* und Behandeln trockner Salze mit *kohlensaurem Natron* bringen dieselben Erscheinungen hervor, wie bei den Oxydulsalzen.

§. 651. Die *quantitative Bestimmung* des Quecksilbers kann geschehen a) als *Metall*, b) als *Chlorür*, c) als *Sulfid*, d) als *Oxyd* und e) bisweilen auch durch den *Gewichtsverlust* beim Glühen.

a) Bei der *Bestimmung als Metall* wird dasselbe entweder aus der, so wenig als möglich freie Salpetersäure enthaltenden Auflösung mit Zinnchlorür gefällt (siehe oben), nach längerem Stehen der Probe und nach Abgiessen der klaren Flüssigkeit durch Kochen mit Salzsäure zu einer Kugel vereinigt, diese mit mehrmals erneuertem destillirtem Wasser abgespült und nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen; oder die trockne, die Quecksilberverbindung enthaltende Masse wird mit Natronkalk gemengt, in eine Verbrennungsröhre eingefüllt, und nach angefügter, etwas kaltes Wasser enthaltender Vorlage das Quecksilber durch Glühen der Röhre überdestillirt, unter Wasser aufgefangen und hierauf wie oben getrocknet und gewogen.

b) Bei der *Bestimmung als Chlorür* muss das Quecksilber entweder schon als reines Oxydulsalz von vornherein erhalten worden sein, wonach man es durch Kochsalzlösung einfach ausfällen, abfiltriren, trocknen und wiegen kann; oder das Quecksilber ist ganz oder theilweise als Oxyd vorhanden und in salzsaurer Lösung befindlich. In diesem letzteren Falle wird es durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in die *sehr stark mit Wasser verdünnte* Lösung, oder durch längeres Digeriren mit ameisensaurem Natron in möglichst säurefreier Flüssigkeit zu Quecksilberchlorür reducirt, dieses abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

c) Bei der *Bestimmung als Sulfid* mittelst Schwefelwasserstoff ist es gerathen, so wenig als möglich freie Salpetersäure in der Flüssigkeit zu belassen, damit nicht dem Sulfid durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs Schwefel beigemischt werde. Man stumpft daher in einem solchen Falle die freie Säure mit Kali- oder Natronhydrat ab, fügt eine klare Cyankalium-Lösung im Ueberschuss zu und fällt nun aus dieser alkalischen Lösung das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff. Das abfiltrirte und ausgewaschene Sulfid wird bei 100° getrocknet und gewogen.

d) Die Bestimmung als Oxyd kann wegen der nicht absoluten Unlöslichkeit desselben nicht durch Fällen mit Alkalien geschehen. In der Regel ist dieselbe nur anwendbar, wenn das Quecksilber als salpetersaures Salz gegeben ist, und sie geschieht durch gelindes Erhitzen des gewogenen Salzes in einer Kugelröhre in einem darüber geleiteten Strome trockner atmosphärischer Luft. — Unter allen Umständen ist dieselbe aber unsicher.

e) Die Bestimmung des Quecksilbers aus dem Glühverluste kann natürlich nur dann geschehen, wenn neben dem Quecksilber keine anderen flüchtigen Stoffe vorhanden sind, und die neben ihm vorhandenen Körper durch das Glühen keine Veränderung erleiden, die mit einer Gewichts-Mehrung oder Minderung verbunden ist.

Maassanalytisch lässt sich das Quecksilber bestimmen: §. 652.

a) wenn es als reines Oxydul in Lösungen sich befindet, durch Titrirung mit Kochsalzlösung, von welcher 1 C.-C. 0,02080 Grmm. Quecksilberoxydul anzeigt. Da jedoch das Ende der Fällung wegen der trüben Beschaffenheit der Flüssigkeit nicht gut beobachtet werden kann, so muss mit einem Ueberschuss der Kochsalzlösung gefällt, filtrirt, ausgewaschen und in dem Filtrate das überschüssige Kochsalz mittelst Silberlösung zurücktitrirt werden.

b) Weniger umständlich und sehr genaue Resultate liefernd ist nachfolgende von dem Verf. aufgefundene Methode: Die, das Quecksilber als Oxydul enthaltende Lösung wird mit Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Man lässt nun von einer $^1/_{10}$ Aequiv. unterschwefligsaures Natron enthaltenden Lösung in einzelnen Intervallen, während deren man die Flüssigkeit tüchtig umschüttelt, so lange einfliessen, bis ein weiteres Tröpfchen des Natronsalzes keine braune Färbung mehr bewirkt. Da sich das gebildete Quecksilbersulfür gut und schnell absetzt, so ist das Ende der Reaction leicht zu erkennen. $Hg_2O, NO_5 + NaO, S_2O_2 = Hg_2S + NaO, SO_3 + NO_5$. Je 10 C.-C. der Lösung des Natronsalzes entsprechen 0,208 Hg_2O oder 0,200 Hg.

c) Befindet sich das Quecksilber als Oxyd in salpetersaurer Lösung, so kann nach Liebig durch Kochsalzlösung nach folgenden Principien titrirt werden:

Es wurde oben erwähnt, dass phosphorsaures Natron in salpetersaurem Quecksilberoxyd, welches keinen Ueberschuss an freier Säure besitzt, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd bewirke, der, so lange er nicht krystallinisch geworden sei, sich in Kochsalz leicht löse. Jedes Aequiv. Kochsalz löst in diesem Falle ein Aequiv. des Quecksilbersalzes. Wenn man daher aus 10 C.-C. der, am besten nicht mehr als 0,2 Grmm. Oxyd in 10 C.-C. Flüssigkeit enthaltenden, chlor-, jod- und bromfreien, nur schwach sauren Quecksilberlösung durch

Hinzufügung von 3—4 C.-C. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron den Niederschlag erhalten hat, und man lässt von der $^{1}/_{10}$ Aequiv. Kochsalz (= 0,00584 Grmm. in einem Cub.-Centimeter) enthaltenden Lösung unter Umrühren so lange zufliessen, bis der Niederschlag verschwunden ist, so gibt die Anzahl der verbrauchten Kochsalzcubikcentimeter, multiplicirt mit 0,0108, die Menge des vorhandenen Quecksilberoxyds an.

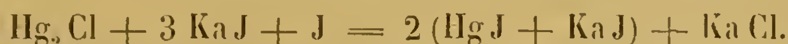
Es ist klar, dass bei dieser Procedur behufs Wiederauflösung des phosphorsauren Quecksilberoxyds leicht ein oder einige Tropfen der Kochsalzlösung mehr werden zugesetzt werden, als eigentlich nöthig wären, dass also die Methode dadurch ungenau werden kann, indem sie etwas zu viel Quecksilber angibt. Liebig empfiehlt daher, mit dieser ersten Bestimmungsweise eine zweite in nachfolgender Weise zu verbinden. Gesetzt, man hätte 12,5 C.-C. Kochsalzlösung verbraucht, so misst man behufs der Vornahme dieser zweiten Methode abermals 12,5 C.-C. derselben Kochsalzlösung genau ab, setzt 3—4 C.-C. phosphorsaures Natron hinzu, und lässt zu dieser Mischung aus einer Bürette der nämlichen Quecksilberlösung fliessen, bis ein Niederschlag sich einstellt. Indem man nun die Resultate dieser letzteren Methode mit denen der ersteren combinirt, erhält man dann als Mittel den richtigen Gehalt, indem die Fehler beider sich ausgleichen. Wenn z. B. nach der ersten Methode 10 C.-C., nach der zweiten Methode 10,25 C.-C. Quecksilberlösung verbraucht wurden, so sind 20,25 C.-C. Quecksilberlösung entsprechend 2 × 12,5 = 25 C.-C. Kochsalzlösung.

Mohr hat anstatt der Fällung durch phosphorsaures Natron die durch Ferridcyankalium vorgeschlagen, weil dieses mit dem Quecksilberoxyd sich zu einer in Säuren unlöslichen Verbindung zersetzt, daher vollständiger niederfällt, als das phosphorsaure Salz, und weil ein Ueberschuss desselben durch die Reaction mit Eisenoxydulsalzen leicht nachgewiesen werden kann. Allein die Resultate dieser Methode waren weniger genau, weil die Zersetzung nicht genau in dem Atomverhältniss stattfand.

d) Auch eine von Hempel versuchte Bestimmung durch Fällung des Quecksilbers als Chlorür mittelst Eisenvitriols und freien Alkali's aus der salpetersalzsauren Lösung, Entfernung des ausgeschiedenen Eisenoxyds mittelst verdünnter Schwefelsäure, und Schütteln des zurückgebliebenen Quecksilberchlorürs mit Chamaeleonlösung und verdünnter Schwefelsäure, dann Zurücktitrirung des Ueberschusses an Chamaeleonlösung mittelst Oxalsäure, gab keine ganz zuverlässigen Resultate. Hempel hat dieselbe daher in der neuesten Zeit*) dahin abgeändert, dass er das

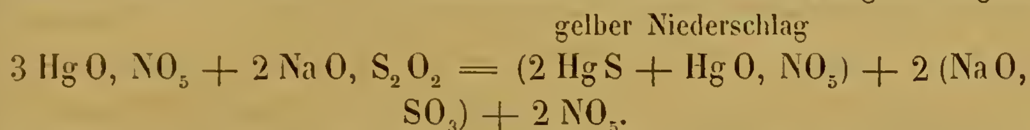
*) Lieb. Annal. Bd. 110. S. 176.

abfiltrirte Quecksilberchlorür in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel mit einer bestimmten Menge einer aus 1 Aequiv. Jod und 3 Aequiv. Jodkalium bereiteten Flüssigkeit bis zur völligen Auflösung schüttelt, in die erhaltene braune Lösung aber so lange unterschwefligsaures Natron titrirt, bis alle Färbung verschwunden ist. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, und ein aliquoter Theil nach Zusatz von Stärkekleister mit der Jodlösung austitrirt.



$$Hg_2Cl + 3\,KaJ + J = 2\,(HgJ + KaJ) + KaCl.$$

e) Nach derselben Weise wie Quecksilberoxydul lässt sich nach den Beobachtungen des Verfassers auch das Quecksilberoxyd, wenn es als salpetersaures Salz in Lösung ist, oder auch das Quecksilberchlorid mit unterschwefligsaurem Natron sehr genau maassanalytisch bestimmen. Versetzt man nämlich eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, die ein wenig freie Salpetersäure enthält, mit einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so ruft jeder Tropfen des Natronsalzes eine gelbe, sich schnell in Flocken zu Boden setzende Wolke hervor. Die dabei stattfindende Zersetzung ist folgende:



$$3\,HgO, NO_5 + 2\,NaO, S_2O_2 = \underbrace{(2\,HgS + HgO, NO_5)}^{\text{gelber Niederschlag}} + 2\,(NaO, SO_3) + 2\,NO_5.$$

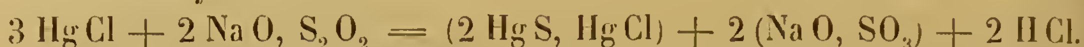
Man bringt daher die stark verdünnte salpetersaure Auflösung des Quecksilberoxyds in ein etwas hohes Glas, versetzt noch mit so viel Wasser, dass es etwa die Hälfte des Glases anfüllt und dass auch nach Bildung des sich schnell senkenden Niederschlags noch eine, wenigstens 2—3 Zoll hohe Flüssigkeitssäule über dem Niederschlag vorhanden ist, und lässt nun aus der Messröhre Tropfen für Tropfen der Natronsalzlösung zufliessen. Jeder Tropfen ruft eine intensiv gelbe Wolke hervor, die sich beim Umschütteln sehr schnell als schwerer flockiger Niederschlag von $2\,HgS + HgO, NO_5$ absetzt. Sollte man schliesslich über die weitere Fällung Zweifel haben, was wegen des gelben Bodensatzes und des raschen Durchfallens der, aus einer gewissen Höhe kommenden Tropfen der Titrirflüssigkeit möglich ist, so darf man nur den Niederschlag sammt der Flüssigkeit in ein Messglas giessen, darin messen und hierauf $^1/_3$ oder die Hälfte der klaren abgegossenen Flüssigkeit vollends fertig titriren und die noch verbrauchte Natronsalzmenge nun auf die ganze Flüssigkeitsmenge berechnen.

248 Grmm. verbrauchtes Natronsalz sind gleich 300 Grmm. Quecksilber oder 324 Grmm. Quecksilberoxyd.

Der entstandene Niederschlag ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich und wird nur von kochender concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure, gleichwie von kaustischen Alkalien, in seiner Zusammensetzung verändert, ohne aber gelöst zu werden. — Er besteht,

wie schon aus dem oben angedeuteten Zersetzungsschema hervorgeht, aus 2 Aequiv. Schwefelquecksilber, verbunden mit einem Aequiv. eines Quecksilberoxydsalzes. Dieses kann salpetersaures, schwefelsaures, phosphorsaures, ja selbst chromsaures Quecksilberoxyd sein. Nach Umständen sind sogar zwei solcher Säuren neben einander in dem Niederschlage enthalten.

Mit Quecksilberchlorid zersetzt sich das unterschwefligsaure Natron in analoger Weise, und es kann daher auch diese Verbindung zur Titriranalyse dienen.



$$3\,HgCl + 2\,NaO,\,S_2O_2 = (2\,HgS,\,HgCl) + 2\,(NaO,\,SO_3) + 2\,HCl.$$

Man versetzt bei der Ausführung die stark verdünnte Sublimatlösung mit etwas freier Salzsäure und erwärmt bis nahe zum Kochen. Indem man nun Tropfen für Tropfen die Lösung des unterschwefligsauren Natrons zufliessen lässt, trübt sich zuerst die Flüssigkeit weisslich, ohne deutliche Flocken auszuscheiden. Man fährt in dem Zusatz des Natronsalzes fort, bis die entstandene Verbindung anfängt, sich in dicken Flocken abzuscheiden. Erst wenn die Lösung anfängt durchscheinend zu werden, setzt man langsamer und vorsichtig das Fällungsmittel zu, und lässt den Niederschlag absetzen. Indem man nun einige Tropfen der Lösung durch ein kleines Filter laufen lässt, kann man sich sowohl durch ein Tröpfchen des Natronsalzes, als auch durch einen in Schwefelammonium getauchten Glasstab, den man mit einem Tropfen der Lösung auf einem Porzellanteller zusammenbringt, überzeugen, ob noch eine Spur Quecksilber in Lösung ist. — Der Niederschlag des Chlorosulfids ist in diesem Falle rein weiss. Ein einziger Cubikcentimeter des Natronsalzes, der etwa zu viel in die Lösung kam, färbt denselben grau oder schwärzlich. In diesem Falle muss der Versuch mit einer neuen Menge wiederholt werden. — Die Resultate sind sehr genau.

§. 653. a) Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Gruppen I. bis incl. IV. kann sowohl durch die Anwendung von Schwefelwasserstoff oder, im Falle kein Baryt oder Strontian vorhanden ist, von unterschwefligsaurem Natron in saurer Lösung, als auch beim Nebeneinandersein von Quecksilber neben nicht flüchtigen Verbindungen dieser Gruppen durch Glühen geschehen. Endlich kann auch die Trennung, im Falle das Quecksilber nur als Oxydulsalz in Lösung ist, durch Salzsäurezusatz und Fällung des Quecksilbers als Chlorür geschehen, oder, im Falle es als Chlorid zugegen ist, durch Fällung mit schwefliger oder phosphoriger Säure in einer keine freie Salpetersäure enthaltenden Lösung. Beide Reagentien fällen, in hinreichender Menge angewendet, alles Quecksilber als Chlorür oder als Metall.

b) Das Quecksilberoxydul kann ferner in verdünnter Lösung durch Fällung mit Salzsäure von Kadmiumoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd und von Quecksilberoxyd getrennt werden.

c) Das Quecksilberoxyd kann von Kadmiumoxyd und Kupferoxyd getrennt werden durch Umwandlung in Chlorür mittelst ameisensauren Natrons in salzsaurer Lösung. — Es kann ferner von Kadmium, Wismuth und Kupfer getrennt werden durch Behandlung der gefällten Schwefelmetalle mit kochender mässig concentrirter Salpetersäure, wobei das Quecksilbersulfid allein ungelöst bleibt. Oder durch kalte Fällung der salpetersauren Auflösung durch unterschwefligsaures Natron.

d) Von Wismuth und Blei lässt sich das Quecksilberoxyd auch trennen durch kohlensaures Natron in geringem Ueberschuss, dann Zusatz von Cyankalium und gelindes Erwärmen, wobei das Quecksilber sich löst, während Blei und Wismuth ungelöst bleiben. Sollte noch Kupfer neben Quecksilberoxyd vorhanden sein; so wird die Cyankalium-Lösung beider Metalle, mit Schwefelwasserstoff behandelt, nur das Quecksilber als Sulfid ausscheiden lassen, während das sich bildende Schwefelkupfer in dem Cyankalium gelöst bleibt. Aus dieser Lösung wird es durch Kochen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, dann Fällung mit kaustischem Natron abgeschieden.

e) Zur Trennung des Quecksilberoxyds vom Blei, namentlich wenn die Mengen des ersteren nur gering sind, kann die Unlöslichkeit des Chlorbleies in Weingeist, und die des schwefelsauren Bleioxyds in verdünnter Schwefelsäure benutzt werden. Im ersteren Falle wird man die concentrirte salpetersaure Lösung mit Salzsäure und Alkohol nebst etwas Aether versetzen und das Chlorblei abfiltriren, im letzteren Falle die salpetersaure Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure eindampfen, bis die Salpetersäure verjagt ist und Schwefelsäurehydrat zu verdampfen anfängt, dann Wasser zumischen, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltriren, und mit verdünnter mässig-warmer Schwefelsäure auswaschen. Im Filtrat befindet sich saures schwefelsaures Quecksilberoxyd, welches durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann.

Auffindung des Quecksilbers im Blut, in Geweben und bei Vergiftungen.

Wegen der Flüchtigkeit der Quecksilberverbindungen in der Glühhitze kann die Nachweisung dieses Metalles in obigen Fällen nicht in der Asche geschehen, wie dieses bei Kupfer und Blei möglich ist. — Man wird daher am besten die organischen Substanzen durch Salzsäure und chlorsaures Kali zerstören (siehe S. 217) und in die filtrirte, von freiem Chlor durch Eindampfen im Wasserbad befreite Flüssigkeit einen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffs leiten. Den entstandenen Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn gut aus und behandelt ihn mit kochender, mässig concentrirter Salpetersäure. Man entfernt das Gelöste, reinigt das unlöslich Gebliebene durch Waschen mit destillirtem §. 654.

Wasser und behandelt es schliesslich mit Königswasser. Verdampft man nun bei gelinder Wärme die Königswasserlösung, so wird der Rückstand, im Falle Quecksilber zugegen ist, die Reactionen des Quecksilberchlorids (S. 508) ergeben.

Silber, Ag = 107,9.

§. 655. Das Silber gehört zu den schon am frühesten bekannt gewesenen Metallen.

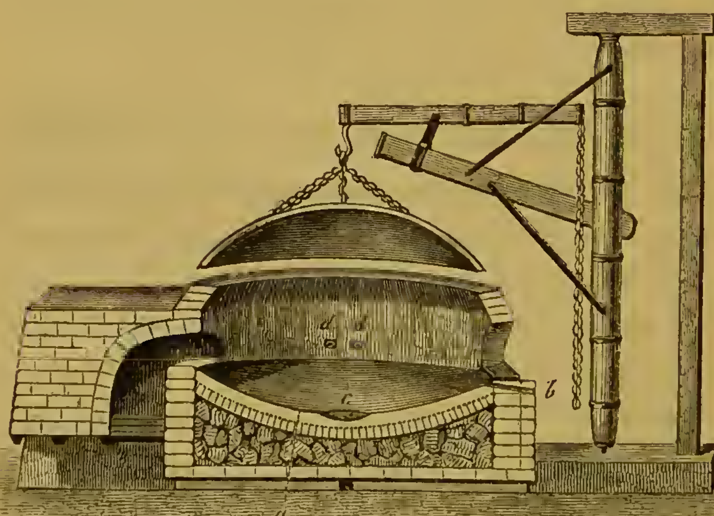
Es findet sich als gediegenes Silber auf Gängen im älteren Gebirge; als Glaserz (AgS), als Sprödglaserz (6 AgS, SbS_3); als Arsen- oder Antimonsilberblende (3 AgS, AsS_3 oder SbS_3); als Myargyrit (AgS, SbS_3), Polybasit, Sternbergit und Schilfglaserz (Verbindungen von AgS mit anderen Schwefelmetallen); als natürliches Hornsilber (AgCl), Jodsilber, Bromsilber und Bromchlorsilber, Selensilber, Antimonsilber (Ag_2Sb), Tellursilber, als natürliches Amalgam (Hg_3Ag); endlich findet es sich in vielen Bleiglanzsorten, Kupferkiesen und Fahlerzen, im gediegenen Gold u. s. w. — Malaguti, Durocher und Sarzeau wollen sogar im Ochsenblute, ferner im Meerwasser, in verschiedenen Fucus-Arten und in Steinkohlen Silber gefunden haben.

§. 656. Die Gewinnung des Silbers im Grossen geschieht in mehrfacher Weise:

a) Sehr reiches gediegenes Silber wird mechanisch ausgeschieden oder ausgeschmolzen.

b) Das in ärmeren Erzen enthaltene Silber wird aus den gepochten und geschlämmten Erzen durch Zusammenschmelzen mit metallischem Blei oder geröstetem Bleiglanz angesammelt, und das gewonnene, silberhaltige Blei (Werkblei) auf dem Treibherde (Fig. 73) abgetrieben. Dabei wird die geschmolzene Masse auf einem Herde aus gebranntem Kalk, Thon und ausgelaugter Holz-

Fig. 73.



Treibherd.

asche, *a*, der Einwirkung eines Flammfeuers und der Luft, die aus den Düsen *d. d.* strömt, ausgesetzt. Das Blei oxydirt sich und fliesst als geschmolzene Glätte (Silberglätte) durch die Glättegasse *b* ab, oder dringt später in die Herdmasse ein, während das Silber in der mittleren Vertiefung des Treibherdes, *c*, am Ende der Operation mit dem bekannten Silberblick zurückbleibt. — Parkes hat dieses Verfahren dahin modificirt, dass er dem silberhaltigen Werkblei etwa 1 bis 1 ½ p. C. Zink unter Umrühren zusetzt und die Masse dann längere Zeit ruhig schmelzend erhält. Das Zink nimmt dabei alles Silber auf und sammelt sich auf der Oberfläche. Mit verdünnter Salzsäure behandelt, lässt es das Silber mit wenig Blei vermischt zurück. Auch kann das Zink in einer Muffel abdestillirt werden.

c) Aus bleifreien Erzen wird das Silber durch den sogenannten Amalgamationsprocess gewonnen, der in 2 Modificationen in Anwendung ist. — In Europa werden die feingemahlenen Erze, die neben dem Schwefelsilber viel Kupferkies und Schwefelkies enthalten, mit Kochsalz gemengt geröstet. Dabei werden Arsenik und Antimon (nebst Spuren von Silber) im oxydirten Zustande verflüchtigt. Das Silber wird zu Chlorsilber, das Kochsalz zu schwefelsaurem Natron und das Eisen des Schwefelkieses theils zu Eisenoxyd, theils zu schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenchlorür, das Kupfer aber zu Kupferchlorür. Der Rückstand des Röstprocesses wird fein gemahlen und in Fässern mit Wasser, metallischem Eisen und Quecksilber längere Zeit gedreht. Dabei entsteht durch Einwirkung des Eisens auf die Chlormetalle des Silbers und Kupfers metallisches Silber und Kupfer, die mit dem Quecksilber sich amalgamiren, während das entstandene Eisenchlorür sich im Wasser löst. Das Kupfersilberamalgam wird abgelassen, durch einen Zwillchsack filtrirt und gepresst, wobei das reine Amalgam zurückbleibt, das überflüssige Quecksilber aber hindurchgeht. Das reine Amalgam wird nun in eisernen Tellern in einem Ofen stark erhitzt, das Quecksilber dadurch abdestillirt und als Rückstand das sogenannte Tellersilber, eine aus 70—75 p. C. Silber und 30—25 p. C. Kupfer bestehende Masse, erhalten. Um dieses Kupfer und etwaige andere Metallspuren, wie Zink, Blei u. s. w., zu entfernen, wird das Tellersilber mit Blei abgetrieben oder es wird affinirt. (Vergl. §. 579.)

In Amerika werden die feingemahlenen Erze in die mit Steinplatten ausgelegten Amalgamirhöfe gebracht, mit Wasser befeuchtet und mit 2—5 p. C. Kochsalz versetzt. Die gehörig durchgearbeitete Masse wird hierauf mit ½ bis 1 Procent Magistral, d. h. geröstetem und fein geriebenem Kupferkies (also schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd) versetzt. Nachdem der Magistral gehörig mit der Masse durchgearbeitet ist, wobei sich derselbe mit dem Kochsalz in

schwefelsaures Natron und in die Chloride des Eisens und Kupfers umgesetzt hat, diese letzteren aber wieder durch das in dem Erz vorhandene metallische Silber in Kupferchlorür, Eisenchlorür und Chlorsilber umgewandelt wurden, das Kupferchlorür sich mit dem Schwefelsilber in Kupfersulfür und Chlorsilber umgesetzt, und alles Chlorsilber sich in dem Kochsalz gelöst hat, wird metallisches Quecksilber in einzelnen Portionen und in Intervallen von 14 Tagen bis 3 Wochen zugesetzt und möglichst in der Masse zertheilt. Nach Verlauf von 2—3 Monaten wird die ganze Masse in Wasser zertheilt und das schwere Amalgam von den leichteren Theilen durch Abschlämmen befreit. Das Amalgam wird dann wie oben gereinigt und der festere Theil desselben der Destillation unterworfen.

d) In der neueren Zeit hat man auch angefangen, die mit Kochsalz gerösteten Erze mit einer heissen Lösung von Kochsalz oder von unterschwefligsaurem Natron (Patera) zu behandeln, und das in diesen Salzen aufgelöste Chlorsilber durch eingelegtes metallisches Kupfer auszufällen, $AgCl + NaCl + 2\,Cu = Cu_2Cl, NaCl + Ag$, oder nach Patera durch Schwefelnatrium als Schwefelsilber zu fällen und letzteres durch Schmelzen mit Eisengranalien zu reduciren: $AgS + Fe = FeS + Ag$.

e) Man hat die silberhaltigen Kupfererze ohne Anwendung von Kochsalz geröstet. Dabei bilden sich zuerst Eisen- und Kupfervitriol und endlich bei höherer Temperatur schwefelsaures Silberoxyd, während der Eisen- und Kupfervitriol grösstentheils zersetzt werden. — Das mit heissem Wasser ausgezogene schwefelsaure Silberoxyd wird durch eingelegtes Kupfer zersetzt, wobei neben dem metallischen Silber noch Kupfervitriol als Nebenproduct erhalten wird.

f) Weitere Vorschläge zur Behandlung der Silbererze: Extraction der gerösteten Erze mit Aetzammoniak; Rösten der Erze in einer Atmosphäre von Wasserdampf, dann Behandlung des reducirten Silbers mit einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Salpeter, Fällung des gelösten Silbers mit Kochsalz und Reduction des Chlorsilbers mittelst einfacher galvanischer Apparate, u. s. w.

Alles im Handel vorkommende und zu Münzen, Luxusgegenständen u. s. w. verarbeitete Silber ist mit Kupfer legirt und kann selbst mitunter noch Spuren anderer Metalle, wie Gold, Platin, Blei u. s. w., enthalten.

§. 657. Zur Darstellung von chemisch reinem Silber löst man das gewöhnliche verarbeitete kupferhaltige Silber in mässig verdünnter Salpetersäure auf, fügt Wasser hinzu und fällt mit Salzsäure oder Kochsalz. Das abfiltrirte und gut ausgewaschene Chlorsilber kann entweder auf trocknem Wege, durch Schmelzen mit dem gleichen Gewichte kohlensauren Natronkali's oder Potasche, oder mit 1/3 Colophonium unter schliesslichem Zusatz von etwas Salpeter oder Borax nach Mohr, oder

mit Kohlenpulver nach Wittstein, oder indem man 9 Theile trocknes Chlorsilber mit 2 Theilen frischgebranntem Kalk mengt und zum Schmelzen bringt, reducirt werden. Bei der Reduction auf nassem Wege schmilzt man das Chlorsilber für sich, übergiesst es nach dem Erkalten mit Wasser und etwas Salzsäure, legt ein entsprechend grosses Stück metallischen Zinks darauf, bis das Silber vollständig reducirt ist, und kocht es dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser gut aus, um alles Chlorzink zu entfernen; oder man digerirt 10 Theile des gut ausgewaschenen und in Wasser zertheilten Chlorsilbers mit 2 Theilen reiner Eisenfeile und 1 Theil Salzsäure 24 Stunden lang, setzt dann noch 2—3 Theile Salzsäure zu, bis keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist, und wäscht schliesslich auf dem Filter gut aus; oder man kocht das Chlorsilber mit einem Ueberschuss von Aetzkali und Zucker und wäscht gut aus u. s. w.

Es kann auch das Chlorsilber durch blosses Kochen mit Kalilauge in Silberoxyd verwandelt, und dieses nach dem Auswaschen und Trocknen mit etwas Potasche und Colophonium zum Regulus geschmolzen werden.

Aus der salpetersauren oder schwefelsauren Lösung des gewöhnlichen Silbers kann auch durch hineingelegtes metallisches Kupfer ein reines Silber ausgefällt werden.

Als sehr feines Pulver erhält man das Silber, wenn eine Auflösung von 1 Theil reinem salpetersaurem Silberoxyd in 20 Theilen Wasser mit einer Auflösung von 4 Theilen Eisenvitriol in 16 Theilen Wasser gemischt, der entstandene Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, dann filtrirt und gut ausgewaschen wird. Ein kleiner Bruchtheil des Silbers bleibt aber hierbei nach Wittstein ungefällt und kann aus dem Filtrate durch Salzsäure abgeschieden werden.

Da bei den oben beschriebenen Methoden der Reduction des Chlorsilbers auf trocknem Wege stets ein mehr oder minder grosser Verlust durch Hängenbleiben einzelner Körner an den Tiegelwandungen stattfindet, und da bei der Reduction mit metallischem Zink oder Eisen das Silberpulver durch die diesen Metallen beigemischten fremden Stoffe sehr leicht verunreinigt wird, so ist die Reduction auf nassem Wege durch Kochen mit Aetzkali und Zucker, oder die Zerlegung des Chlorsilbers auf galvanischem Wege in der Regel vorzuziehen.

Um diese letztere auszuführen, bindet man einen auf beiden Seiten offenen Glascylinder an einem Ende mit thierischer Blase zu und bringt hierauf das mit Wasser fein zerriebene Chlorsilber hinein. Man taucht hierauf diesen Cylinder in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure, jedoch so, dass er den Boden nicht berührt, dass aber die Schwefelsäure etwa in gleicher Höhe mit dem Chlorsilber stehe. Nun stellt man in die Säure eine Zinkstange, an deren oberem Ende ein Silberdraht sich befindet, dessen Ende in das Chlorsilber eintaucht. — Das nach einiger

Zeit reducirte schwammige Silber wird mit heissem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

§. 658. Das Silber ist das weisseste, glänzendste und politurfähigste Metall. Es besitzt ein spec. Gewicht von 10,53 bis 10,56. Das Silber wird in den Hüttenproducten bisweilen krystallisirt erhalten. Es bildet dann reguläre Oktaeder. Das auf elektrolytischem Wege aus salpetersaurem Silberoxyd erhaltene fand Dauber vorherrschend in Hexakisoktaedern krystallisirt. Das geschmolzene und langsam erkaltende Silber zeigt manchmal auf der Oberfläche krystallinische Zeichnungen. Das reine Silber ist weicher als Kupfer, aber härter als Gold. Zusatz von Kupfer macht es härter. Es ist sehr dehnbar und lässt sich daher zu ganz dünnen Blättchen (Silberfolie) ausschlagen und zu sehr feinem Draht ziehen.

Das Silber schmilzt leichter als Gold und als Kupfer, und zwar bei etwa 1000° C. Im geschmolzenen Zustande absorbirt es etwa sein 22faches Volumen Sauerstoff. Diesen verliert es beim Erkalten wieder und verursacht dabei das sogenannte Spratzen.

Vor dem Knallgasgebläse kann es zum Sieden und Brennen, so wie zur Verflüchtigung gebracht werden.

Es oxydirt sich beim gewöhnlichen Glühen an der Luft nicht, wohl aber nach neueren Versuchen von Deville, wenn es bis zur Verflüchtigung erhitzt wird, wo es wie stark erhitztes Blei raucht und ein Sublimat von gelbem Oxyd liefert. In Berührung mit schmelzenden kaustischen, oder kohlensauren, oder salpetersauren Alkalien wird es nicht oxydirt, weshalb die Silberschalen und Silbertiegel in der Chemie manchfache Anwendung finden. Dagegen werden letztere durch kieselsaure Alkalien in Folge der Bildung von kieselsaurem Silberoxyd, ferner durch schmelzende Schwefelmetalle in Folge der Bildung von Schwefelsilber, und durch phosphorsaure Salze bei Anwesenheit von Kohle stark angegriffen. Zu den Silberschalen und Tiegeln muss immer chemisch reines Silber genommen werden.

In Salzsäure ist das Silber vollkommen unlöslich, dagegen löst es sich leicht und schon in der Kälte in mässig concentrirter Salpetersäure und, wenn auch in geringer Menge, in Jodwasserstoffsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Kochen unter Entwicklung von schwefliger Säure. Verdünnte Schwefelsäure löst für sich kein Silber; wohl aber bei Gegenwart von Manganhyperoxyd, Eisenoxyd, Chromsäure u. s. w. Durch Schwefelwasserstoff wird dasselbe unter Bildung von Schwefelsilber, durch Phosphor unter Bildung von Phosphorsilber geschwärzt. Rothglühendes Silber zersetzt unter Bildung von Chlorsilber das salzsaure Gas.

Das chemisch reine Silber dient in der Pharmazie hauptsächlich zur Bereitung des Höllensteins (siehe unten) und als Blattsilber bisweilen zur Versilberung von Pillen.

Es muss daher frei von Kupfer sein, was man dadurch erkennt, dass die Auflösung desselben in Salpetersäure mit Salzsäure gefällt und filtrirt farblos ist, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt keine blaue Färbung zeigt, und im schwach sauren Zustande mit Ferrocyankalium keine rothbraune Färbung annimmt. Einen Gehalt an Zink in dem auf nassem Wege reducirten Silber wird man durch Auskochen des Silberpulvers mit Salzsäure und Vornahme der beim Zink angeführten Reactionen erkennen. Ebenso Eisen.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

a) Silberoxydul = Ag_2O,
b) Silberoxyd = AgO,
c) Silberhyperoxyd = AgO_2.

a) Das Silberoxydul, Ag_2O, ist eine noch sehr wenig bekannte Verbindung von schwarzer Farbe. Es bildet sich, wenn citronensaures oder weinsaures Silberoxyd bei 100° mit Wasserstoff behandelt und die erhaltene Lösung mit Kalihydrat gefällt wird. §. 659.

b) Das Silberhyperoxyd, AgO_2, scheidet sich bei der Elektrolyse von reinem salpetersaurem Silberoxyd am positiven Pole einer Grove'schen Batterie von 2 Elementen ab. Es bildet dabei grauschwarze, metallglänzende, sehr spröde, reguläre Oktaeder, die oft in paralleler Stellung zu schmalen Prismen gruppirt sind. — Durch Erhitzen und durch Einwirkung von Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Salpetersäure, in der es sich in der Kälte zu einer braunen Flüssigkeit löst, die erst beim Erhitzen Sauerstoff liefert, zersetzt es sich unter Sauerstoffentwicklung. Beim Behandeln mit Salzsäure entwickelt es Chlor; mit Oxalsäure bildet es Kohlensäure und oxalsaures Silberoxyd; mit Ammoniak entwickelt es Stickstoff. — Auch bei der Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber bildet sich auf letzterem ein Ueberzug von Hyperoxyd.

Wichtiger als diese beiden Verbindungen ist

c) das Silberoxyd, $AgO = \begin{array}{r} 93{,}10\ Ag \\ 6{,}90\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, Argentum oxydatum. §. 660.

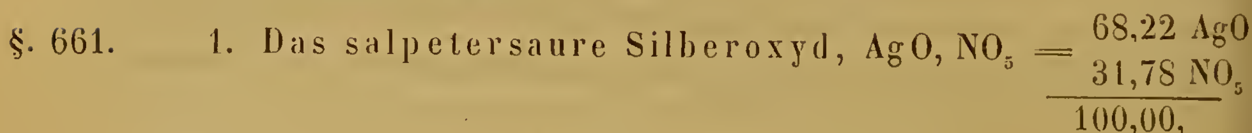
Man erhält es durch Fällen einer Auflösung von reinem salpetersaurem Silberoxyd, oder durch Kochen von Chlorsilber mit kaustischem Kali oder Natron. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, welches beim Trocknen fast schwarz wird. Im feuchten Zustande bläut es geröthetes Lacmus-Papier in Folge seiner, wenn auch geringen Löslichkeit in Wasser. Beim Glühen verliert es leicht und vollständig seinen Sauerstoff; noch leichter, und zwar schon bei einer Temperatur unter 100° C., verliert es ihn beim Darüberleiten von Wasserstoff. Auch durch das Sonnenlicht wird es allmählig zersetzt. — Mit Ammoniak bildet das Silberoxyd eine Verbindung (AgO, NH_3?), die unter dem Namen Berthollets Knallsilber schon längere Zeit bekannt ist, und die sich durch ihre heftige und leicht

stattfindende Explosion auszeichnet. Man erhält sie, wenn frisch gefälltes Silberoxyd nach dem Auswaschen mit Ammoniak digerirt, oder wenn eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dann Kalilauge hinzugefügt wird.

Man kennt bis jetzt kein Hydrat des Silberoxydes; dagegen ist es eine ziemlich starke Salzbasis und bildet mit den Sauerstoffsäuren die in der Regel neutralen, krystallwasserfreien

Silbersalze,

die im neutralen Zustande ohne Reaction sind, durch das Licht meistens geschwärzt werden, einen sehr zusammenziehend metallischen Geschmack besitzen, giftig sind, und sich mit organischen Stoffen sehr leicht zersetzen. Auch beim Glühen werden viele derselben zersetzt. — Die wichtigsten derselben sind:



§. 661. 1. Das salpetersaure Silberoxyd, $AgO, NO_5 = \begin{array}{r} 68{,}22\ AgO \\ 31{,}78\ NO_5 \\ \hline 100{,}00, \end{array}$

Argentum nitricum, Lapis infernalis, Höllenstein.

Man bereitet es entweder durch Auflösen von reinem metallischem Silber oder von Silberoxyd in reiner, mässig concentrirter Salpetersäure, oder durch Auflösen von kupferhaltigem Silber in Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne und Schmelzen, bis der Rückstand ganz schwarz geworden ist und eine Probe desselben sich kupferfrei in Wasser löst. — Bei der letzteren Darstellungsweise wird das salpetersaure Kupferoxyd beim Schmelzen zu Kupferoxyd, welches in Wasser unlöslich ist, während der Silbersalpeter sich in Wasser sehr leicht löst.

$CuO, NO_5 + AgO, NO_5$ geschmolzen $= CuO + AgO, NO_5 + NO_4 + O$.
Letztere beide entweichen gasförmig.

Endlich kann man die kupferhaltige Lösung auch durch Kochen mit einem Ueberschusse von reinem Silberoxyd kupferfrei erhalten.

In allen Fällen wird die erhaltene Auflösung des salpetersauren Salzes durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht und die Krystalle, wenn nöthig, durch Schmelzen von anhängender freier Säure befreit.

Zur Darstellung des Argentum nitricum fusum oder Höllensteins wird nach der bairischen, östreichischen und sächsischen Pharmakopöe reines Silber in Salpetersäure gelöst und die erhaltene Auflösung entweder zur Trockne verdampft (östr. und bair. Ph.) oder vorher krystallisiren gelassen (sächs. Ph.). In allen Fällen wird das erhaltene Product geschmolzen und, wenn die Masse ruhig fliesst, in die trockne, vorher erwärmte Form gegossen. — Nach der preuss. Pharmakopöe werden 3 Unzen gewöhnliches käufliches Silber in 7 Unzen Salpetersäure gelöst, die filtrirte Lösung in gelinder Wärme zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Porzellangefäss so lange geschmolzen, bis er schwarz geworden ist, und eine kleine herausgenommene Menge eine vollkommen

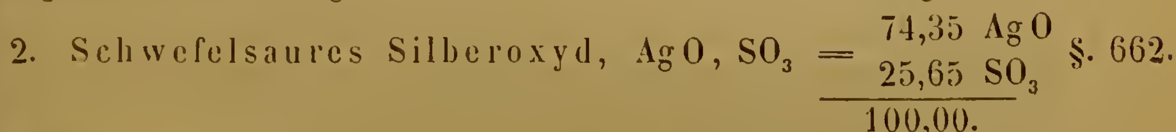
farblose Lösung gibt. Die erkaltete Masse wird in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers gelöst, zur Trockne verdampft, geschmolzen und in die Form gegossen.

(Bei dem letzteren Verfahren erleidet man aber durch das Entweichen der Gasbläschen der zersetzten Salpetersäure, welche Theilchen der Schmelzmasse mechanisch mit fortreissen, einen nicht unbeträchtlichen Verlust, und bei zu starkem Erhitzen geht ein Theil des salpetersauren Silbers in schwer lösliches salpetrigsaures Silberoxyd über.)

Der erkaltete Höllenstein bildet weisse Stängelchen von strahligem Bruch, besitzt einen ziemlichen Glanz und muss dunkel und verschlossen aufbewahrt werden.

Bei einem Gehalt an Kupfer ist der Höllenstein schwarz oder grünlich gefärbt. Die Prüfung auf Kupfer und Zink geschieht, wie oben beim metallischen Silber schon angegeben wurde. Ein etwaiger Gehalt an salpetersaurem Bleioxyd wird in der stark verdünnten wässrigen Lösung durch Schwefelsäure nachweisbar sein. Ein Gehalt an salpetersaurem Kali, der durch unvollständiges Auswaschen des durch Kochen mit Zucker und Aetzkali reducirten Silbers bedingt sein kann, wird sich, nach Fällung des Silbers mit Salzsäure, beim Abdampfen und Glühen als Chlorkalium zu erkennen geben.

Das reine salpetersaure Silberoxyd krystallisirt in krystallwasserfreien rhombischen Tafeln, die sich in $^1/_2$ Theil kochendem und in 1 Theil kaltem Wasser oder in 4 Theilen Weingeist lösen. Es schmilzt schon unter der Rothglühhitze und erstarrt dann krystallinisch (Höllenstein). Bei stärkerem Erhitzen verliert es Sauerstoff und wird zu salpetrigsaurem Silberoxyd; bei noch heftigerem Glühen wird es zu metallischem Silber. — Sowohl das feste, als das in Wasser gelöste salpetersaure Silberoxyd werden durch das Licht allmählig geschwärzt. Auf der Haut erzeugt es unter Mitwirkung des Lichtes schwarze Flecken, die, so lange sie noch frisch und nicht geschwärzt sind, durch Waschen mit unterschwefligsaurem Natron hinweggenommen werden können. — Auch das längere Zeit innerlich genommene salpetersaure Silber bewirkt eine schwarze Färbung der Haut in Folge der Reduction der Silberverbindungen.



2. Schwefelsaures Silberoxyd, $AgO, SO_3 = \frac{\begin{array}{r}74{,}35\ AgO\\ 25{,}65\ SO_3\end{array}}{100{,}00.}$ §. 662.

Dieses Salz kann entweder durch Auflösen von Silber in concentrirter Schwefelsäure und Abdampfen des Säureüberschusses erhalten werden, oder einfacher, indem man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron fällt, den Niederschlag mit etwas kaltem Wasser auswäscht, und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Das schwefelsaure Silberoxyd krystallisirt in kleinen rhombischen wasserfreien Prismen, die in 68 Theilen kochenden Wassers löslich sind. Leichter ist es löslich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasserzusatz niedergeschlagen. Es ist nur bei Rothglühhitze zersetzbar.

§. 663. 3. Phosphorsaures Silberoxyd, ist als dreibasisches Salz, $3\,AgO, PO_5 = \frac{\begin{array}{r}83{,}05\ AgO\\16{,}95\ PO_5\end{array}}{100{,}00}$, gelb, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure oder in Ammoniak, in geringer Menge auch in Essigsäure löslich, und kann ohne Zersetzung geschmolzen werden. Es färbt sich dabei vorübergehend rothbraun.

Das pyrophosphorsaure Silberoxyd, $2AgO, PO_5 = \frac{\begin{array}{r}76{,}56\ AgO\\23{,}44\ b.\ PO_5\end{array}}{100{,}00}$, ist weiss, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure oder Ammoniak, löslich in viel Essigsäure. Schmilzt ebenfalls ohne Zersetzung zu einer braunen, beim Erkalten weissen krystallinischen Masse.

§. 664. 4. Das arsenigsaure Silberoxyd, $3\,AgO, AsO_3$, ist gelb, das arsensaure, $3\,AgO, AsO_5$, rothbraun. Beide sind in Säuren und in Ammoniak löslich.

§. 665. 5. Kohlensaures Silberoxyd, AgO, CO_2, entsteht als weisser Niederschlag beim Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit kohlensaurem Natron. Es wird durch das Licht sehr leicht zersetzt und gibt bei gelindem Erhitzen schon Kohlensäure und Sauerstoff ab, indem es zu metallischem Silber wird.

Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Kohlenstoff.

§. 666. 1. Chlorsilber, $AgCl = \frac{\begin{array}{r}75{,}26\ Ag\\24{,}74\ Cl\end{array}}{100{,}00}$, Argentum chloratum, im geschmolzenen Zustand Hornsilber, bildet sich immer, wenn Silber-Verbindungen mit Chlor, Salzsäure oder Chlormetallen zusammentreffen. Man stellt es am einfachsten durch Fällen der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds mit Salzsäure oder Kochsalz dar.

Es setzt sich dabei als weisser, käsiger, beim Schütteln in saurer Flüssigkeit sich leicht absetzender Niederschlag zu Boden, der durch das Licht sehr schnell violett gefärbt wird. Es ist in Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure fast absolut unlöslich, wird aber von concentrirter Salzsäure und von Jodwasserstoffsäure in geringer Menge, namentlich beim Erwärmen, gelöst. Leicht und vollständig löst es sich, so lange es noch nicht durch das Licht geschwärzt ist, in Ammoniak, in Cyankalium und, bei Abwesenheit von freien Säuren, in unterschwefligsaurem Natron. Es löst sich ferner in geringen Mengen in Salmiak, Kochsalz, Chlorkalium, in etwas grösserer Menge in salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes verliert es Chlor, welches, wenn die Verbindung trocken ist, als solches entweicht, unter Wasser aber durch Wasserzersetzung Sauerstoff entwickelt. — Beim Erhitzen bis 260° C. schmilzt es zu einer gelben, beim Erkalten hornartig werdenden Masse (Hornsilber). Beim Schmelzen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder mit Kalk wird es zu metallischem Silber.

2. Bromsilber, $AgBr = \begin{array}{r} 57{,}43\ Ag \\ 42{,}57\ Br \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, entsteht in analoger Weise, §. 667.
wie Chlorsilber, und wird beim Fällen von Silbersalzlösungen mit löslichen Brommetallen als schwach gelblich gefärbter, in Wasser und Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniak und unterschwefligsaurem Natron leicht löslicher Niederschlag erhalten. In heisser Salmiakflüssigkeit ist es ebenfalls löslich, sehr wenig aber in salpetersaurem Ammoniak. Chlor zersetzt sowohl auf nassem als auf trocknem Wege das Bromsilber und macht Brom frei. (Vergl. S. 148.)

3. Jodsilber, $AgJ = \begin{array}{r} 45{,}98\ Ag \\ 54{,}02\ J \\ \hline 100{,}00 \end{array}$. — Es wurde bereits früher §. 668.
(S. 154) erwähnt, dass die Jodwasserstoffsäure Silber unter Wasserstoffentwicklung auflöse. Da aber das Jodsilber schwerlöslich ist, so hört natürlich die Einwirkung dieser Säure auf das Silber bald auf. Beim Erwärmen beginnt die Einwirkung wieder und die Flüssigkeit gibt dann beim Erkalten grosse farblose Krystallblätter, die wahrscheinlich die Verbindung AgJ, HJ sind.

Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit gibt beim Stehen an der Luft dicke hexagonale Prismen von Jodsilber, die ganz dem natürlich vorkommenden Jodsilber gleichen.

Gewöhnlich erhält man das Jodsilber durch Fällung einer Silbersalzlösung mit Jodkalium, wobei aber ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden ist, indem sich sonst die lösliche Doppelverbindung AgJ + NaJ bildet.

Das gefällte Jodsilber ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, kaum löslich in Ammoniak. Heisse concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzen es langsam. Chlor zersetzt es leicht unter Freimachen von Jod. Es schmilzt gleich dem Chlor- und Bromsilber ohne Zersetzung, und bildet beim Erkalten eine hornartige Masse.

4. Schwefelsilber, $AgS = \begin{array}{r} 87{,}07\ Ag \\ 12{,}93\ S \\ \hline 100{,}00 \end{array}$. Silber und Schwefel §. 669.
verbinden sich sowohl direct beim Schmelzen mit einander, als auch wenn metallisches Silber oder Silberverbindungen mit Schwefelwasserstoff

oder löslichen Schwefelmetallen, oder in sauren Flüssigkeiten mit unterschwefligsaurem Natron zusammenkommen. — Im ersteren Falle ist das Schwefelsilber eine krystallinische geschmolzene Masse, im letzteren ein schwarzes, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliches, an der Luft sich nicht veränderndes Pulver. In concentrirter kochender Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel; durch concentrirte kochende Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Chlorsilber verwandelt. Mit Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Kochsalz gemischt, geht es unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit in Chlorsilber über. (Vergl. oben Amalgamations-Verfahren.) Bei Zutritt der Luft geglüht, verliert es seinen Schwefel und wird zu metallischem Silber.

Durch Schwefelwasserstoff geschwärztes Silber kann durch Kochen mit übermangansaurem Kali gereinigt werden ($AgS + Mn_2O_7 = AgO$, $SO_3 + Mn_2O_3$). — Das Schwefelsilber verbindet sich mit elektronegativen Schwefelmetallen, namentlich mit Schwefelantimon, Schwefelarsen u. s. w.

§. 670. 5. Kohlenstoffsilber AgC und AgC_2 bilden sich beim Glühen mancher Verbindungen des Silberoxyds mit vegetabilischen Säuren, z. B. ersteres beim Glühen des cuminsauren Silberoxyds als gelbe, letzteres beim Glühen des maleïnsauren oder aconitsauren Silberoxyds bei Abschluss der Luft als graue oder schwärzliche Masse. Beide gehen beim Glühen an der Luft unter Kohlensäurebildung in metallisches Silber über.

Legirungen und Amalgame des Silbers.

§. 671. Die wichtigste und am meisten vorkommende Legirung ist die des Silbers mit dem Kupfer. Da chemisch reines Silber (Feinsilber, bergfeines Silber) zur Verwendung zu weich ist und sich zu viel abnützt, so wird es für Münzen, zu Luxusgegenständen u. s. w. stets mit Kupfer legirt. Diese Legirungen bieten noch bis zu $^1/_8$ Kupfergehalt eine fast vollkommen silberweisse Farbe, während bei grösserem Gehalt an Kupfer die Legirung allmählig gelb bis roth erscheint. Der Gehalt dieser Legirungen an Feinsilber und Kupfer pflegt nach Lothen ausgedrückt zu werden. Das Einheitsgewicht für das Silber bildet die Mark = 16 Loth. Eine feine Mark sind 16 Loth chemisch reines Silber, eine rauhe Mark 16 Loth legirtes Silber. Eine Mark 14löthiges Silber ist dasjenige, was in der rauhen Mark, d. h. in 16 Lothen, aus 14 Loth Feinsilber und 2 Loth Kupfer besteht; 12löthiges Silber enthält in der Mark 12 Loth Feinsilber und 4 Loth Kupfer u. s. w.

In Frankreich und Belgien wird der Gehalt der Legirung durch die Bruchzahlen von 1000 ausgedrückt, z. B. Silber von $^{950}/_{1000}$ enthält in 1000 Gewichtstheilen 950 Theile Feinsilber u. s. w. Eine der gewöhnlichen Proben auf die Löthigkeit des Silbers ist die mit den Probir-

nadeln, d. h. 16 Stück Metallstreifen von 1- bis 16löthigem Silber, die auf dem Probirstein mit der Probe hinsichtlich des Striches verglichen werden.

Der Gehalt der zu Münzen und mitunter auch zu Silbergeräthen zu verarbeitenden Legirungen wird durch besondere Staatsgesetze festgestellt, z. B. in Baiern und Oestreich 13löthiges, in Preussen und Sachsen 12löthiges, in Frankreich und Belgien $^{950}/_{1000}$ und $^{800}/_{1000}$, in England $^{925}/_{1000}$. — Durch den Münzfuss wird festgestellt, wie viel Stücke einer gewissen Art aus einer Mark geprägt werden sollen, d. h. welches der Feingehalt (Korn) einer jeden dieser Münzen sein muss. Beim 21-Gulden- oder 14-Thalerfuss werden aus der Mark Silber (= 233,855 Grmm. von 12 Loth Feingehalt) $10^1/_2$ Thaler oder aus der Mark Feinsilber 14 Thaler oder 21 Gulden geprägt. Es ist 12löthiges Silber. Beim $24^1/_2$-Guldenfuss in Süddeutschland entsprechen $24^1/_2$ Guldenstücke einer feinen Mark u. s. w. Es ist $14^2/_5$löthiges Silber. Für die kleineren Münzsorten steigt der 14-Thalerfuss auf den 16-Thalerfuss = 28 Gulden, und der $24^1/_2$-Guldenfuss auf den 27-Guldenfuss.

In Frankreich entsprechen $222^2/_9$ Franken einem Kilogramm Feinsilber, in England $71^{13}/_{37}$ Schilling einem Troy-Pound (= 373,248 Grmm.) Feinsilber. — Das absolute Gewicht, welches jede einzelne Münze besitzen muss, heisst das Schrot. — Die geringeren Münzen und auch manche verarbeitete Silbergeräthe werden, um den Silbergehalt auf der Oberfläche relativ reicher zu machen, weiss gesotten, d. h. mit sauren Flüssigkeiten, z. B. verdünnter Schwefelsäure u. s. w., die Kupfer, aber nicht Silber auflösen, gekocht.

Die älteren Silbermünzen enthielten neben dem Kupfer und Silber in der Regel auch noch Spuren von Gold und Platin. Beide Metalle bleiben bei der jetzt in den Münzen üblichen Auflösung des legirten Silbers durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure unlöslich zurück, während das aufgelöste Silber aus der Lösung durch metallisches Kupfer wieder niedergeschlagen wird.

Von den Legirungen des Silbers mit Aluminium war bereits S. 351 die Rede.

Von den übrigen Legirungen ist nur noch die mit Blei zu erwähnen. Sie ist leicht schmelzbar und wird namentlich bei der Ausbringung des Silbers aus silberhaltigen Kupfererzen gebildet und dann abgetrieben. (Vergl. oben S. 516.) Mit Quecksilber bildet das Silber ein Amalgam, welches, je nach der Menge beider Metalle, mehr oder minder flüssig oder nur weich ist. Ein solches Silberamalgam dient auch zur sogenannten Feuerversilberung, d. h. Ueberziehen anderer Metalle mit einer dünnen Silberschicht, welche, nachdem das Quecksilber durch Erhitzen ausgetrieben ist, zurückbleibt. Man hat auch noch die kalte Versilberung, wobei ein Gemenge aus 1 Theil frisch gefälltem

Chlorsilber, 3 Theilen gereinigter Potasche, 1 Thl. Schlämmkreide und 1 Thl. Kochsalz feucht auf die sorgfältig gereinigte Metallfläche des zu versilbernden Gegenstandes eingerieben wird, und die nasse Versilberung, wobei der mit Salpetersäure gebeitzte metallene Gegenstand mit einem Gemenge aus 1 Thl. Chlorsilber, 16 Theilen Weinstein und 16 Theilen Kochsalz ¼ Stunde lang gekocht wird.

Analytische Nachweisung, Bestimmung und Trennung der Silber-Verbindungen.

§. 672. 1. Zur Nachweisung des Silbers in Mineralien wird in der Regel die Auflösung in Salpetersäure, oder auf trocknem Wege die Reduction mit Soda vorzunehmen sein.

Ersteres Verfahren ist bei den analytischen Untersuchungen das häufigere. Es wird dabei das Silber als Silberoxydsalz erhalten und kann aus der verdünnten Lösung durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt werden.

2. Das metallische Silber ist in der Regel durch seinen Glanz und seine Farbe hinlänglich charakterisirt. Nur wo es sich darum handelt, dasselbe im fein zertheilten Zustande oder in Gemengen zu entdecken, werden weitere Proben nöthig sein, die dann in dem Verhalten der mit Salpetersäure erzielten Lösung gegen Reagentien gegeben sind. Dasselbe gilt vom Silberoxyd und Schwefelsilber.

3. Beim Chlorsilber wird die Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und die Reduction durch Schmelzen mit Alkalien, oder durch Kochen mit Aetzkali und Zucker u. s. w. die Diagnose gestatten.

4. Als Reagentien auf die Lösungen der Silberverbindungen können angewendet werden:

a) Schwefelwasserstoff. Er bildet schwarzes Schwefelsilber, welches in verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslich ist, sich aber in kochender Salpetersäure löst. — Ebenso verhält sich Schwefelammonium.

b) Unterschwefligsaures Natron fällt aus sauren Lösungen alles Silber als Schwefelsilber, wobei der Niederschlag zuerst weiss, dann gelb, dann braun und zuletzt schwarz erscheint.

c) Kali- oder Natronhydrat fällen graubraunes Silberoxyd, unlöslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels.

d) Ammoniak bewirkt nur in ganz neutralen Silberlösungen eine schwache Fällung von Silberoxyd, die sich in überschüssigem Ammoniak und in Ammoniaksalzen leicht löst.

e) Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen auch aus den verdünntesten Lösungen das Silber noch als Chlorsilber mit den oben §. 666 angegebenen Eigenschaften.

f) Ausserdem bewirken noch in neutralen Salzen Niederschläge: kohlensaure Salze, phospharsaure Alkalien, chromsaures Kali, arsenige Säure und Arsensäure, Oxalsäure, Jodkalium, Bromkalium, Cyankalium, schweflige Säure, schwefelsaures Eisenoxydul, metallisches Kupfer, Quecksilber, Zink und Eisen. Die 6 letztgenannten Stoffe fällen das Silber metallisch.

g) Alle Silberverbindungen geben mit Soda gemengt, auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, weisse, glänzende, in Salpetersäure lösliche Silberkügelchen.

Die quantitative Bestimmung des Silbers geschieht §. 673.

a) in der Form von metallischem Silber, namentlich wenn das Silber an organische Säuren gebunden oder in sonstigen Verbindungen vorhanden ist, die durch Glühen für sich oder in Wasserstoff reines Metall geben.

b) Als Chlorsilber. Man versetzt die mit Salpetersäure angesäuerte, in einem Becherglase befindliche Lösung mit Salzsäure, so lange Fällung entsteht, schüttelt oder rührt gut um und sammelt den Niederschlag. Die auf und in der Flüssigkeit schwimmenden Theilchen desselben bringt man auf ein Filter von schwedischem Papier; die Hauptmasse des Niederschlags lässt man aber auf dem Boden des Becherglases sitzen und rührt so oft mit erneuertem destillirtem Wasser an, bis dasselbe beim Abfiltriren keine Spur von Rückstand mehr gibt. Darauf spült man mit der Spritzflasche die auf dem Filter befindlichen Theilchen des Chlorsilbers zu dem im Becherglase befindlichen, verbrennt das Filter in einer tarirten Porzellanschale, bringt die Hauptmasse des Chlorsilbers vollständig in dieselbe Porzellanschale, trocknet vorsichtig ein, schmilzt und wiegt.

c) Als Schwefelsilber. Man fällt, im Falle keine anderen durch Schwefelwasserstoff fällbaren oder denselben zersetzenden Stoffe anwesend sind, aus der schwach sauren Lösung durch gewaschenes Schwefelwasserstoffgas, erwärmt zuletzt gelinde, filtrirt, trocknet bei 100° und wiegt.

d) Als Cyansilber. Man versetzt die neutrale oder schwach saure Silberlösung mit so viel Cyankalium, dass der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder löse, fügt dann überschüssige Salpetersäure zu, sammelt das Cyansilber auf einem gewogenen Filter und trocknet bei 100° C.

100 Cyansilber sind gleich 80,60 Ag.

Maassanalytisch wird das Silber bestimmt a) mittelst einer Auf- §. 674. lösung von chemisch reinem trocknem Kochsalz, am besten reinem weissem Steinsalz, in destillirtem Wasser. Da 107,97, d. h. ein Aequiv. Silber, 58,46, d. h. ein Aequiv. Kochsalz zur Fällung bedürfen, so kann die Kochsalzlösung entweder nach Aequivalentverhältnissen durch Auflösen

von $^1/_{10}$ Aequiv. Kochsalz = 5,846 Grmm. zu 1 Liter Wasser hergestellt werden; oder wo es sich um technische und metallurgische Fragen handelt, löst man 5,414 Grmm. reines Steinsalz zu 1 Liter und hat damit eine Flüssigkeit, die genau 10 Grmm. Silber entspricht. Von der obigen Kochsalz-Lösung nach Aequivalenten entsprechen also 100 C.-C. 1,079 Grmm. Silber; von der für technische Zwecke dienenden entsprechen 100 C.-C. genau 1,000 Grmm. Silber. Indem man je 10 C.-C. von einer dieser Kochsalzlösungen noch mit weiteren 90 C.-C. destillirtem Wasser mischt, hat man Lösungen, von denen je 10 C.-C. 0,0107 oder 0,0100 Grmm. Silber anzeigen.

Hat man nun in einer salpetersauren Auflösung von Silber, oder einer Legirung aus Silber und Kupfer u. s. w. das Silber zu bestimmen, so wird ein gemessenes Volum der Auflösung mit Salpetersäure angesäuert und hierauf aus der Titrirröhre so lange Kochsalzlösung unter Umrühren zufliessen gelassen, bis man nicht mehr genau wahrnehmen kann, ob noch neue Fällung entsteht. Um eine möglichst vollständige Abscheidung des gebildeten Chlorsilbers zu bewirken, und dadurch die Flüssigkeit wieder so hell zu erhalten, dass auch leise Spuren der Reaction des Kochsalzes noch beobachtet werden können, ist es sehr dienlich, die Flüssigkeit tüchtig zu schütteln, was in einem verschliessbaren Kolben oder sonstigen passenden Glasgefässe geschehen kann, und etwas zu erwärmen. Erhält man mit dem Kochsalz keine wahrnehmbare Reaction mehr, so notirt man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter und lässt nun von einer ganz verdünnten, in ihrem Gehalt an Silber genau bekannten Silberlösung, am besten $^1/_{10}$ Silberlösung (d. h. 10,797 Grmm. Ag in einem Liter Wasser), zufliessen. Sollte diese noch eine bemerkbare Trübung hervorbringen, so muss man entweder den Versuch mit Berücksichtigung der ersten Zahlenverhältnisse wiederholen, oder nach Mohr absichtlich einen gemessenen Kochsalzüberschuss zusetzen, das Zuviel des Kochsalzes durch Silber wieder zurücktitriren und von der zuerst notirten Kochsalzmenge durch Berechnung abziehen. Um diese Zurücktitrirung genau und scharf durchzuführen, soll man nach Mohr die freie Säure und den etwaigen Kupfergehalt durch Kochen der Lösung unter Zusatz von krystallisirtem kohlensaurem Natron entfernen, und endlich die schwach alkalische Flüssigkeit durch Wasserzuguss bis auf 150 C.-C. verdünnen. Nachdem man die erkaltete Flüssigkeit tüchtig umgeschüttelt hat, lässt man absetzen, hebt dann 50 C.-C. derselben klar ab, und bestimmt darin, nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen neutralem chromsaurem Kali, den Chlornatrium-Gehalt der Lösung durch Titrirung mit $^1/_{10}$ Silberlösung, die keine freie Säure enthält. Der Zusatz des chromsauren Salzes dient in diesem Falle als Test für die vollendete Zersetzung des Kochsalzes, indem alsbald, nach Umwandlung

alles Chlors in Chlorsilber, die Bildung von rothem chromsaurem Silberoxyd permanent eintritt. Man hat schliesslich nur 0,1 C.-C., d. h. so viel, als zur Bildung von erkennbarem chromsaurem Silberoxyd nöthig ist, abzuziehen, den Rest der verbrauchten $^1/_{10}$ Silberlösung auf Kochsalz zu berechnen, diesen mit 3 (wegen Anwendung von nur $^1/_3$ der Lösung) zu multipliciren, von dem Gesammtkochsalz abzuziehen, um die auf Silber zu berechnende Menge der $^1/_{10}$ Kochsalzlösung zu finden.

Es ist klar, dass dieses letztere Verfahren eben so gut primitiv zur maassanalytischen Bestimmung des Chlors in Verbindungen angewendet werden kann.

b) Ein anderes zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers, selbst bei Anwesenheit von Kupfer und Blei, anwendbares Verfahren ist von Pisani angegeben worden. — Es gründet sich auf die Thatsache, dass Jodamylon mit salpetersaurem Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber, und wahrscheinlich auch von jodsaurem Silberoxyd zersetzt wird. — Als Normalflüssigkeit dient ein lösliches Jodamylon, welches man dadurch erhält, dass 15 Grmm. Amylon mit 2 Grmm. Jod unter Zusatz von 6—8 Tropfen Wasser gut verrieben und das etwas feuchte Gemisch im Wasserbad so lange erhitzt wird, bis die anfängliche blauviolette Farbe in eine dunkelblaugraue übergegangen ist. Das so bereitete Jodamylon löst sich mit Wasser digerirt vollständig auf und gibt eine tief blauschwarze Flüssigkeit. — Man ermittelt nun zunächst den Jodgehalt dieser Lösung dadurch, dass man zu 1 oder 2 C.-C. einer Silberlösung, welche 0,005 Grmm. Silber im Cubikcentimeter enthält, etwas gepulverten kohlensauren Kalk setzt, um die Flüssigkeit fortwährend neutral zu erhalten, und alsdann aus einer in $^1/_2$ C.-C. getheilten Bürette die normale Lösung der Jodstärke zufliessen lässt. Letztere wird dabei alsbald entfärbt, die Flüssigkeit wird gelb, und später plötzlich und deutlich braun. Sobald die Färbung in Blaugrün übergegangen ist, hört man mit dem weiteren Zusatz der Jodstärke auf, und notirt den Verbrauch an Jodstärkelösung. Indem man auf diesem Wege den Wirkungswerth der Jodstärkelösung gegenüber einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalte ermittelt hat, lässt sich dieselbe zur Analyse der Silberlösungen von unbekanntem Gehalte an Silber leicht anwenden. Der Sicherheit halber macht man 3—4 Controlbestimmungen und zieht aus diesen das Mittel.

Bei der Analyse einer Legirung aus Silber und Kupfer löst man z. B. 0,5 Grmm. in reiner Salpetersäure, verdünnt auf 100 C.-C., um die Farbe des Kupfers zu schwächen, sättigt 5 C.-C. dieser Lösung mit kohlensaurem Kalk, setzt Jodstärke bis zum Auftreten der blaugrünen Färbung zu und berechnet aus 2—3 solcher Versuche den Silbergehalt. Man kann diese Methode auch mit der Titrirung des Silbers durch Kochsalzlösung in der Art verbinden, dass man zuerst etwa 98—99 p. C.

des vorhandenen Silbers durch Kochsalz austitrirt, das gebildete Chlorsilber abfiltrirt und auswäscht, und endlich den Rest des noch vorhandenen Silbers mit der Jodstärke bestimmt. Dieses letztere Verfahren ist namentlich dann anzuempfehlen, wenn die zu bestimmende Silbermenge 0,020 Grmm. überschreitet. — Sind die Silbermengen sehr gering, so ist es gut, die betreffenden Flüssigkeiten erst durch Eindampfen zu concentriren, da ½ C.-C. der Jodstärkelösung wohl noch 50—100 C.-C. Flüssigkeit, nicht aber grössere Volumina deutlich färbt. — Uebrigens lassen sich nach Pisani noch ²/₁₀₀ Milligrmm. Silber durch die Jodstärke entdecken, und es kann dieselbe daher auch als sehr empfindliches qualitatives Reagens angewendet werden. Um z. B. das Silber bei Gegenwart von Kupfer nachzuweisen, taucht man ein mit Stärkekleister getränktes Papier in wässrige Jodlösung und dann in die Kupferlösung. Enthält letztere Kupfer, so verschwindet die blaue Farbe des Papiers. — Da aber Quecksilbersalze dieselbe Wirkung wie Silbersalze haben, so muss man sich vorher von der Abwesenheit dieser überzeugt haben.

Um endlich mittelst dieses Verfahrens Chlor zu bestimmen, fällt man die, mit Salpetersäure angesäuerte, lösliche Chlorverbindung mittelst gemessener Silberlösung in geringem Ueberschuss, erwärmt und filtrirt. Im Filtrat bestimmt man nach Neutralisation mit kohlensaurem Kalk das überschüssige Silber, giesst dieses von der Gesammtmenge des angewendeten Silbers ab, und berechnet den Rest der Silberlösung auf Chlor. Nach Pisani soll dieses Verfahren noch da anwendbar sein, wo die Chlormenge so gering ist, dass sie mit Silberlösung für sich nicht mehr durch die Wage zu ermittelnde Resultate liefere.

c) Ein weiteres sehr genaue Resultate lieferndes und dabei sehr leicht und sicher ausführbares Titrirverfahren hat der Verfasser vor Kurzem aufgefunden. Es besteht in der Anwendung des unterschwefligsauren Natrons als Titrirflüssigkeit. Das unterschwefligsaure Natron zersetzt sich nämlich mit schwach sauren Silberlösungen in folgender Weise:



$$AgO, NO_5 + NaO, S_2O_2 = AgS + NaO, SO_3 + NO_5.$$

Bei der Ausführung dieser Methode bringt man die mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte stark verdünnte Silberlösung oder einen abgemessenen Theil derselben in ein, etwa 4 Unzen Flüssigkeit fassendes Arzneigläschen. Man lässt Tropfen für Tropfen von der Salzlösung zufliessen. Jeder Tropfen bewirkt eine anfänglich weisse, schnell gelb, dann braun und endlich schwarz werdende Wolke in der Silberlösung. Schüttelt man nun die Lösung nach aufgesetztem Pfropf einigemal gut um, so bilden sich alsbald dicke, schwere, sich schnell zu Boden senkende Flocken von schwarzem Schwefelsilber. Die überstehende Flüssigkeit wird dabei wieder vollkommen wasser-

hell und klar. Man fährt in dieser Weise fort bis zur völligen Ausfällung des Silbers. Sollte man schliesslich im Zweifel sein, ob noch eine neue Trübung entstehe, so giesst man eine kleine Probe der klaren Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, und lässt ein Tröpfchen der Natronsalzlösung zufliessen. Ist auch nur eine leise Spur von Silber vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit nach 5 Minuten noch tief braun. Indem man gegen das Ende der Operation eine $^1/_{100}$ Aequiv. Na O, S_2O_2-Lösung anwendet, während am Anfange eine $^1/_{10}$ Aequiv.-Lösung verwendet wird, kann die Bestimmung haarscharf ausgeführt werden. Diese Bestimmungsweise wird durch die Anwesenheit von Kupfer, Kadmium, Wismuth, Zink und den übrigen Metallen der IV. Gruppe nicht alterirt. Sollte Blei zugegen sein, so kann es durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure aus der stark verdünnten salpetersauren Lösung vorher entfernt werden. Ist Kupfer und Silber zusammen vorhanden, so fällt man das Silber zuerst kalt, dann das Kupfer kochend durch unterschwefligsaures Natron nach §. 594, n titrirend aus. Für diese, so wie für alle schon angeführten und noch zu beschreibenden Titrirmethoden mit unterschwefligsaurem Natron wendet man vollkommen lufttrocknes umkrystallisirtes unterschwefligsaures Natron, ein Salz, welches käuflich schon sehr rein zu haben ist, in der Art an, dass 12,4 Grammes des Salzes zu 1 Liter gelöst werden.

Man kann diese Auflösung bezüglich ihrer Richtigkeit mit einer solchen aus 10,79 Grmm. chemisch reinem Silber, die man in Salpetersäure gelöst und nach Verjagung des Ueberschusses der Salpetersäure zu 1 Liter verdünnt hat, zweckmässig controliren.

10 C.-C. der schwach sauren Silberlösung müssen durch 10 C.-C. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons so vollständig zersetzt werden, dass in dem Filtrate weder durch Silberlösung, noch durch unterschwefligsaures Natron, noch durch Kochsalzlösung eine weitere Fällung oder Trübung bewirkt wird. Nur wenn die Silberlösung viel freie Säure enthält, und nicht verdünnt angewendet wird, kann durch unterschwefligsaures Natron eine weisse, milchige, aber beim Stehen sich nicht braun färbende und nur schwer absetzende Trübung entstehen. Sie rührt in diesem Falle aber nur von der Wirkung der freien Säure auf das unterschwefligsaure Natron (vergl. §. 215, a) her, wobei sich milchiger Schwefel abscheidet.

Wie dieses Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zum Silber als Titrirmethode für Chlor-, Jod- und Brommetalle, so wie für phosphorsaure Salze benutzt werden kann, wird in einem Nachtrage am Schlusse dieses Bandes gezeigt werden.

Die Trennung des Silbers von allen übrigen metallischen und §. 675.
nichtmetallischen Körpern kann in der Regel leicht durch Salzsäure und

die dadurch hervorgerufene Bildung von in Säuren fast absolut unlöslichem Chlorsilber bewerkstelligt werden. — Es können in dieser Hinsicht nur wenige störende Complicationen vorhanden sein. Diese sind:

a) Die Anwesenheit von Blei. In diesem Falle muss die Lösung stark mit Wasser verdünnt und mit etwas essigsaurem Natron versetzt und die Fällung warm vorgenommen, oder der Niederschlag mit kochendem Wasser behandelt werden, um der Beimischung von schwer löslichem Chlorblei zu begegnen.

b) Die Anwesenheit von Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen. Wie beim Quecksilber gezeigt wurde, geben auch die Oxydulsalze dieses Metalles auf Zusatz von Salzsäure einen in Wasser und Säuren schwer löslichen Niederschlag. Man muss daher in diesem Falle das Quecksilberoxydulsalz vor der Fällung mit Salzsäure durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure in Quecksilberoxydsalz überführen. Da jedoch die Quecksilberoxydsalze, und namentlich das salpetersaure Quecksilberoxyd, die völlige Fällung des Silbers durch Salzsäure sehr schwer machen, so ist es am besten, der Lösung essigsaures Ammoniak oder essigsaures Natron zuzusetzen und hierauf das Silber mit Kochsalz auszufällen.

c) Eine weitere Trennungsmethode des Silbers vom Quecksilber, aber auch vom Kupfer und Kadmium, gründet sich auf das Verhalten der Cyan-Verbindungen derselben. Versetzt man nämlich die mit kohlensaurem Natron möglichst neutralisirte Lösung mit überschüssigem Cyankalium, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, so kann durch zugesetzte Salpetersäure eine Ausscheidung von Cyansilber, Cyankupfer und Cyankadmium bewirkt, durch Ueberschuss der Salpetersäure aber das Cyankupfer und Cyankadmium wieder gelöst werden, während Cyansilber ungelöst bleibt, Cyanquecksilber aber gar nicht durch Salpetersäure gefällt wurde. Oder es können durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die durch überschüssiges Cyankalium bewirkte Lösung dieser Metalle das Silber, Quecksilber und Kadmium als Schwefelmetalle gefällt, diese durch kochende Salpetersäure in lösliches Silber- und Kadmiumsalz verwandelt, das Silber aber vom Kadmium durch Salzsäure getrennt werden.

d) Dass Silber und Quecksilber allein, einfach durch das Verhalten ihrer Schwefelmetalle gegen kochende Salpetersäure getrennt werden können, ist aus dem eben Mitgetheilten ersichtlich.

e) Vom Kadmium, Wismuth, Kupfer und allen übrigen Metallen der Gruppen I—IV. kann das Silber, wie schon oben angedeutet wurde, auch durch Fällung mit unterschwefligsaurem Natron in saurer, nicht erwärmter Lösung getrennt werden.

f) Schliesslich ist noch eine, zwar nicht bei wissenschaftlichen Unter-

suchungen gebräuchliche, aber in der Metallurgie übliche Prüfungsweise der Silberlegirungen, die sogenannte Cupellation, kurz zu erwähnen. — Dieselbe besteht darin, eine abgewogene Menge der Legirung mit so viel reinem Blei zusammenzuschmelzen, dass letzteres das Silber um das 10- bis 18fache übersteigt. Diese Bleilegirung wird hierauf auf einer kleinen, aus Knochenasche und Wasser verfertigten, und in eine Form gepressten und getrockneten Kapsel mit dicken Wänden, Kapelle genannt, in einem Muffelofen unter Zutritt der Luft geschmolzen, d. h. einem Abtreibprocesse im Kleinen unterworfen. Alles Kupfer und Blei ziehen sich als Oxyde in die Kapelle, während das Silber als Metall rein zurückbleibt und gewogen wird. Man verwendet zu diesem Versuch in der Regel 1 Grmm. der Legirung, und setzt bei 12—14löthigem Silber etwa 7 Grmm., bei 6—4löthigem aber 10—18 Grmm. Blei zu.

Nachweis des Silbers in organischen Stoffen.

Da das Silber beim Glühen weder für sich, noch in seinen Verbindungen flüchtig ist, so ist es am einfachsten, die organischen Stoffe durch Glühen zu zerstören und das Silber in der Asche nachzuweisen. Es wird in der Regel dabei das Metall zurückbleiben, da selbst wenn Chlorverbindungen zugegen sind, die Reduction durch den Wasserstoff der organischen Stoffe erfolgen kann. Man wird daher die Asche mit Wasser und Salzsäure ausziehen, den etwaigen Rückstand, nach sorgfältigem Abwaschen der Salzsäure, mit Salpetersäure behandeln, und die salpetersaure Flüssigkeit dann, wie oben (S. 528) angegeben wurde, prüfen. §. 676.

Palladium, Pd = 53,24.

Das Palladium wurde im Jahre 1803 von Wollaston entdeckt. §. 677.

Es kommt nur im gediegenen Zustande vor, und zwar entweder rein, in Würfeln (?), oder, mit Gold und Selenblei verbunden zu Tilkerode am Harz, in hexagonalen Blättchen (Dimorphismus) oder mit Gold, Silber, Kupfer und Eisen legirt (Brasilien), oder in der gemengten Legirung des Platinsandes (Ural).

Die Darstellung des Metalls geschieht aus der brasilianischen Legirung dadurch, dass dieselbe mit Salpetersäure behandelt wird, wobei das Gold zurückbleibt. Aus der salpetersauren Lösung wird zuerst das Silber durch Kochsalz, und hierauf durch eingelegte Zinkplatten das Palladium und Kupfer gefällt. Man löst diese beiden zusammen in kochendem Königswasser, dampft ein, präcipitirt das Palladium mit Ammoniak, sammelt die ausgeschiedene Palladammoniak-Verbindung und glüht. Es §. 678.

bleibt Palladiumschwamm zurück, welcher durch Pressen und Hämmern verarbeitet wird. Aus dem Platinsand wird das Palladium in der Regel dadurch gewonnen, dass die Auflösung in Königswasser mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und das Palladium mit Cyanquecksilber niedergeschlagen wird. Der graulich-weisse Niederschlag von Cyanpalladium hinterlässt beim Glühen reines Palladium.

§. 679. Das Palladium ist von fast silberweisser Farbe, besitzt ziemlichen Metallglanz und Härte, und im geschmolzenen Zustande ein spec. Gewicht von 11,3, gehämmert oder gewalzt aber ein solches von 11,86. An der Luft erhitzt, läuft es blau an, verliert aber die diese Färbung bedingende Oxydschichte in der Weissglühhitze wieder. Bei sehr hohen Temperaturen kann es geschmolzen und unter Ausstossung grünlicher Dämpfe verflüchtigt werden. Es absorbirt im geschmolzenen Zustande Sauerstoff. Es löst sich in kochender Salpetersäure, concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure; am leichtesten in Königswasser. Von einer Mischung aus Aetzkali und Salpeter wird es beim Schmelzen stark oxydirt.

Da sich das Palladium durch Schwefelwasserstoff nicht schwärzt, so wird es zu Kreiseintheilungen bei mathematischen Instrumenten, so wie auch in der Zahntechnik angewendet.

Verbindungen des Palladiums.

§. 680. 1. Palladiumsuboxydul, Pd_2O, durch Glühen des Palladiumoxydulhydrats darstellbar.

2. Palladiumoxydul, $PdO = \begin{array}{r} 86{,}93 \text{ Pd} \\ 13{,}07 \text{ O} \\ \hline 100{,}00 \end{array}$. Es wird durch mässiges Glühen des salpetersauren Palladiumoxyduls erhalten. Schwarzbraunes, glänzendes Pulver, welches bei stärkerem Glühen Sauerstoff verliert, und sich in Säuren nur langsam löst.

Das Palladiumoxydulhydrat fällt, auf Zusatz von kohlensaurem Kali aus salpetersaurem Palladiumoxydul, als brauner, in Aetzkali und Aetzammoniak löslicher Niederschlag.

Die Palladiumoxydulsalze sind meistens braun, schwer krystallisirbar, und werden durch reducirende Stoffe leicht zersetzt. Ihr übriges Verhalten siehe unten bei der analytischen Nachweisung.

§. 681. 3. Palladiumoxyd, $PdO_2 = \begin{array}{r} 76{,}89 \text{ Pd} \\ 23{,}11 \text{ O} \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, wird durch Fällen von Palladiumchlorid mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali als gelbbrauner, in Säuren leicht löslicher, beim Kochen mit Salzsäure Chlor entwickelnder Niederschlag erhalten.

Dieses Oxyd scheint keine Salze zu bilden.

4. Palladiumchlorür, $PdCl = \frac{60{,}02\ Pd}{39{,}98\ Cl}$ / 100,00, bleibt beim Abdampfen der Lösung des Palladiums in Königswasser, die anfänglich Chlorid enthält, beim Erwärmen aber unter Chlorentwicklung in das Chlorür übergeht, als braunrothe Masse, oder bei langsamerem Verdampfen in Gestalt rother Nadeln zurück. Durch stärkeres Erhitzen geht diese Verbindung unter Entwicklung von Salzsäure in Palladiumoxychlorür ($PdCl + 3\ PdO$) über.

Das Palladiumchlorür und das Chlorid bilden mit den Chloralkalimetallen lösliche Doppelverbindungen, unter denen

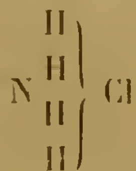
5. das Natriumpalladiumchlorür $= NaCl, PdCl$, wegen seiner Anwendung als Reagens auf Jod besonders hervorzuheben ist. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von 5 Theilen Palladium in Königswasser, Zusatz von 6 Theilen Kochsalz und Abdampfen zur Krystallisation. Zur Anwendung als Reagens löst man 1 Theil des Doppelsalzes in 12 Th. destillirten Wassers.

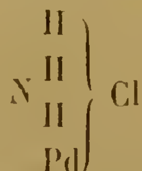
Palladamin.

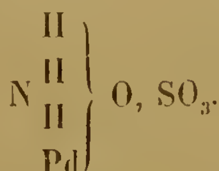
Wird die Lösung des Palladiumchlorürs, oder auch die des salpetersauren Palladiumoxyduls, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in überschüssigem Ammoniak gelöst, und die erhaltene Lösung mit irgend einer Säure gesättigt, so erhält man Verbindungen, in denen bei Anwendung von Salzsäure, Jodwasserstoffsäure u. s. w. die Elemente der Säure neben Palladium und Amid, also z. B. HCl, Pd und NH_2, oder bei Anwendung einer Sauerstoffsäure, z. B. der Schwefelsäure, die Elemente dieser Säure, des Palladiums, Ammoniaks und des Sauerstoffs, also SO_3, Pd, NH_3 und O enthalten sind. Die meisten dieser Verbindungen sind von gelber Farbe. §. 682.

Bezüglich der Constitution dieser Verbindungen nahm man früher an, dass dieselben durch die Formeln $PdCl + NH_3$ oder $PdO, SO_3 + NH_3$ auszudrücken sei. — H. Müller hat jedoch in einer in der neueren Zeit darüber vorgenommenen Arbeit, in welcher er eine Reihe neuer Verbindungen dieser Art darstellte, gezeigt, dass dieselben als substituirte Ammoniaksalze angesehen und Palladamin-Verbindungen genannt werden können nach dem Schema:

Chlorammonium. Chlorpalladamin. Schwefelsaures Palladamin.

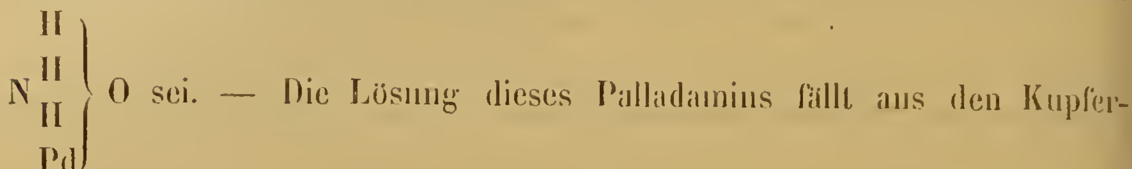






Er wies zugleich nach, dass durch Digestion des gelben Chlor-Pallad-

amins mit Wasser und Silberoxyd, unter Bildung von Chlorsilber, das Palladamin in freiem Zustande in wässriger Lösung erhalten werden kann, dass es eine geruchlose, aber stark alkalisch reagirende Flüssigkeit bilde, die bei vorsichtiger Concentration über Schwefelsäure zu einer krystallinischen braungelben Masse erstarrt, deren wahrscheinliche Formel



$N\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\Pd\end{matrix}\right\}O$ sei. — Die Lösung dieses Palladamins fällt aus den Kupfer- und Silbersalzen die Basen, ohne aber gleich dem reinen Ammoniak im Ueberschuss auflösend auf dieselben zu wirken. Das Palladamin ist eine stärkere Basis als das Ammoniak, indem es dieses letztere aus Verbindungen auszutreiben im Stande ist. Es absorbirt sehr rasch Kohlensäure an der Luft. Bei längerem Kochen wird das Palladamin unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung eines braunen flockigen Körpers zersetzt.

§. 683. Unter den Verbindungen des Palladamins sind die wichtigsten:

1. Chlor-Palladamin, NH_3Pd, Cl. Diese Verbindung existirt in 2 Modificationen. Man erhält sie als ein aus zarten Krystallnadeln bestehendes, fleisch- oder dunkelrosenrothes Pulver, wenn eine mässig concentrirte Lösung von Palladiumchlorür mit einem kleinen Ueberschusse von Ammoniak vermischt wird. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich. Sie geht sowohl beim Kochen, unter Ausscheidung eines geringen braunen Rückstandes, als im trocknen Zustande durch Einwirkung einer Temperatur von 200°, endlich durch Auflösung in überschüssigem erwärmtem Ammoniak und nachherigen Zusatz von so viel Säure, dass das Ammoniak wieder neutralisirt wird, in die zweite oder gelbe Modification über. Diese bildet ein, aus feinen, in der Richtung der Axe aneinander gereihten, stark glänzenden Oktaedern bestehendes, nadelförmig-krystallinisches, gelbes Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in kaltem Ammoniak ist. Durch Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks wird es ohne Veränderung wieder erhalten.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Chlorpalladamins gegen kaustisches Kali. Wirkt letzteres auf die rothe Modification ein, so wandelt sich dieselbe zuerst in die gelbe um und löst sich dann gleich dieser ohne Ammoniak-Entwicklung, selbst wenn die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt wird, auf. Dieses wäre nicht möglich, wenn fertiges Ammoniak darin enthalten wäre, und ist daher ein gewichtiges Moment für die oben mitgetheilte Theorie der Substitution von einem Wasserstoffmolekül des Ammoniums durch Palladium.

2. Brompalladamin, NH_3Pd, Br, und

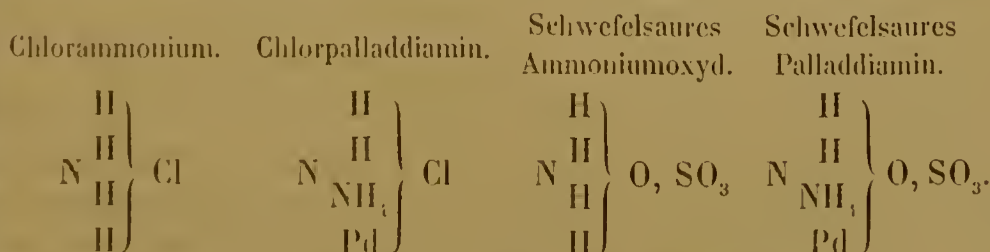
3. Jodpalladamin, NH_3Pd, J, werden analog wie das Chlorpalladamin erhalten, und existiren ebenfalls in 2 Modificationen, einer gelben und einer rothen.

4. Die Verbindungen des Palladamins mit Sauerstoffsäuren, z. B. NH_3PdO, SO_3, NH_3PdO, CO_2 u. s. w., sind ebenfalls von gelber Farbe, aber viel leichter in Wasser löslich, leichter durch Kochen zersetzbar, und in der Regel nur dadurch rein zu erhalten, dass man das Palladamin mit den betreffenden Säuren neutralisirt und vorsichtig über Schwefelsäure verdampft.

Palladdiamin.

Wird ein Palladium- oder Palladamin-Salz mit überschüssigem Am- §. 684.
moniak behandelt, und die erhaltene Lösung unter bisweiligem Zusatz von neuem Ammoniak der freiwilligen Verdunstung überlassen; oder wird das gelbe Chlorpalladamin mit feuchtem Ammoniakgas zusammengebracht, von dem es nahezu $^1/_5$ seines Gewichtes absorbirt, und dann in Wasser gebracht, worin es sich jetzt farblos auflöst, so werden in beiden Fällen beim allmähligen Verdunsten des Wassers farblose Verbindungen und speciell im letzteren Falle ein, in farblosen Prismen krystallisirendes Salz gewonnen, dessen empirische Formel N_2H_6PdCl ist. Analog enthalten auch die Sauerstoffsäuren besitzenden Salze N_2H_6, d. h. die doppelte Menge dieser beiden Elemente gegenüber den Palladamin-Verbindungen.

Dieselben Gründe, die bezüglich der Palladamin-Verbindungen zur Annahme einer Constitution führten, wie sie für diese oben entwickelt wurde, gelten auch für die Verbindungen, in denen N_2H_6 enthalten ist, d. h. man kann sie nach ihrem ganzen chemischen Verhalten nicht als Verbindungen von $PdCl$ oder PdO = Salz mit 2 At. Ammoniak = $2\,NH_3$ ansehen, da sowohl das Verhalten der Salze, als auch das der, von den Säuren oder Haloiden getrennten Combination dagegen spricht. Sie werden daher angesehen als Ammonium-Verbindungen, in welchen 2 Aequiv. Wasserstoff, und zwar das eine durch Palladium, das andere durch Ammonium selbst (NH_4), substituirt sind, nach folgendem Schema:



Das Chlor-Palladdiamin krystallisirt in grossen, farblosen, fast rechtwinkligen vierseitigen Prismen.

Das schwefelsaure Palladdiamin bildet farblose Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen.

Alle Palladdiamin-Verbindungen verlieren leicht, zum Theil schon beim Kochen oder Trocknen bei 120°, oder durch Zusatz von Säuren, Ammoniak, und gehen in die gelben Palladamin-Verbindungen über.

Aehnliche Verbindungen liefert auch das Platin (siehe Platin).

Analytisches Verhalten des Palladiums und seiner Verbindungen.

§. 685. Das Palladium als Metall ist durch sein oben (§. 679) geschildertes Verhalten beim Glühen, gegen Säuren u. s. w. leicht zu erkennen.

In Auflösungen ist es gewöhnlich als Oxydulsalz oder Chlorür vorhanden und kann dann durch folgende Reactionen erkannt werden:

a) Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällen dasselbe aus neutralen, sauren und alkalischen Lösungen als dunkelbraunes, in starken Säuren lösliches Schwefelpalladium (PdS).

b) Lösliche Cyanmetalle, selbst Cyanquecksilber, fällen gelblich-weisses, gallertartiges Cyanpalladium (PdCy), löslich in Cyankalium, in Ammoniak und in überschüssiger Salzsäure.

c) Kaustische Alkalien fällen braunes, im Ueberschuss lösliches Palladiumoxydul. Ammoniak gibt nur in concentrirtem Palladiumchlorür eine Fällung, die sich leicht in überschüssigem Ammoniak löst, und aus welcher Lösung durch Salzsäure gelbes Chlorpalladamin niederfällt.

d) Jodkalium gibt einen schwarzbraunen, im Ueberschuss des Jodkaliums mit dunkelbrauner Farbe löslichen Niederschlag von Palladiumjodür (PdJ). Vergl. S. 156, d.

e) Zinnchlorür und freie Salzsäure fällen metallisches Palladium. Sehr verdünnte Lösungen werden grün gefärbt.

f) Metallisches Zink, Eisen, schweflige Säure und ameisensaure Salze reduciren Metall.

g) Salmiak fällt Palladiumsalze nicht. (Unterschied vom Platin.)

h) Unterschwefligsaures Natron fällt schwarzbraunes Schwefelpalladium.

Unter diesen Reactionen sind die sub b, c und d am charakteristischsten für das Palladium.

§. 686. 1. Die quantitative Gewichts-Bestimmung des Palladiums geschieht als Metall oder als Schwefelpalladium.

Man fällt im ersteren Falle dasselbe entweder aus der möglichst neutralisirten Lösung mit Cyanquecksilber als Cyanpalladium, oder durch ameisensaures Natron unter Erwärmen, oder durch Schwefelwasserstoff, oder durch Jodkalium, bei Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittels, in freie Salzsäure enthaltender Lösung. Alle diese Niederschläge sind nach dem Glühen reines Palladium. — Im letzteren Falle fällt man

dasselbe durch unterschwefligsaures Natron oder Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht aus, trocknet und wiegt.

2. Die maassanalytische Bestimmung des Palladiums, wenn dasselbe als Chlorür oder salpetersaures Oxydul in Lösung sich befindet, kann mit unterschwefligsaurem Natron vorgenommen werden. $PdCl + NaO, S_2O_2 = PdS + NaO, SO_3$. Es scheidet sich namentlich beim Erwärmen leicht und vollständig ab, und die anfänglich schwarzbraune Lösung wird wasserhell.

Da das Palladium bei den gewöhnlicheren analytischen Untersuchungen nicht vorkommt, und höchstens bei der Analyse des Platinsandes, oder sonstiger Legirungen eine quantitative Trennung desselben von anderen Metallen nöthig wird, in diesem Falle aber sein Verhalten gegen Cyanquecksilber und Jodkalium zur Trennung Anwendung finden kann, so erscheint es überflüssig, hier mehr darüber hinzuzufügen

---

Rhodium, Rh = 52,5.

Das im Jahre 1804 von Wollaston entdeckte Rhodium ist in sehr geringer Menge, höchstens zu 1—3 p. C., in den Platinerzen enthalten. §. 687.

Das Rhodium kann in geringer Menge aus der Lösung des rohen Platinerzes in Königswasser gewonnen werden, wenn nach Abscheidung des Platins und Iridiums mittelst Salmiak (siehe Platin) durch eingelegtes Zink das Palladium und Rhodium gefällt, das Gemenge beider Metalle in Königswasser gelöst, nahezu mit kohlensaurem Natron neutralisirt und das Palladium durch Cyanquecksilber gefällt wird. Die vom Cyanpalladium abgegossene Flüssigkeit wird, mit Salzsäure versetzt, zur Trockne verdampft und mit Weingeist ausgezogen. Es bleibt dabei das Natriumrhodiumchlorid ungelöst und kann durch Glühen in Wasserstoffgas reducirt werden. Oder es wird nach Fremy aus den, nach Auflösung des Platins, Palladiums und eines Theiles Iridiums verbleibenden, in Königswasser unlöslichen Rückständen dadurch gewonnen, dass zuerst durch Rösten in einem Luftstrome das Osmium entfernt, dann durch Schmelzen mit Aetzkali das Rutheniumoxyd aufgelöst und die jetzt ziemlich rein erhaltene Legirung aus Iridium und Rhodium mit 4 Theilen Salpeter erhitzt wird. Dadurch werden die letzten Antheile von Osmium in Osmiumsäure übergeführt und beim Behandeln der Masse mit Wasser gelöst. Aus dem Rückstand zieht Königswasser das Iridium aus, welches mit Chlorkalium als schwer lösliches Salz ausgeschieden werden kann. Das in Königswasser Unlösliche enthält das Rhodium. Man mengt es

mit Kochsalz und leitet, indem man das Gemenge zum Rothglühen erhitzt, einen Strom trocknen Chlorgases darüber. Das hierbei sich bildende Chlorrhodium-Chlornatrium kann durch kochendes Wasser ausgezogen, und beim Verdampfen der Lösung in violetten oktaedrischen Krystallen erhalten werden. Erhitzt man dieses im Wasserstoffstrome, so wird das Rhodium reducirt und kann von dem freigewordenen Kochsalz durch Waschen mit Wasser befreit werden.

§. 688. Das Rhodium ist durch seine Unlöslichkeit, selbst in kochendem Königswasser, eines der merkwürdigsten Metalle. Zugleich ist es ausserordentlich strengflüssig, und es übertrifft in dieser Beziehung noch das Platin, in der Art, dass bei einem Feuer, bei welchem 300 Grmm. Platin flüssig werden, kaum 40—50 Grmm. Rhodium zum Schmelzen kommen. Im geschmolzenen Zustande zeigt es aber gleich dem Silber, Palladium u. s. w. eine Sauerstoffaufnahme, die beim Erstarren desselben unter Spratzen wieder verschwindet. Das Rhodium ist weniger weiss und glänzend als Silber, aber eben so dehnbar und hämmerbar. — Sein spec. Gewicht ist = 11. Während das Rhodium für sich selbst in Königswasser unlöslich ist, und nur durch Schmelzen mit doppelt schwefelsaurem Kali oxydirt und gelöst werden kann, wird es in seiner Legirung mit Palladium und mit Platin, wenn es nur in geringer Menge darin ist, theilweise durch Königswasser gelöst. Umgekehrt aber vermag das Rhodium, wenn es zu etwa 30 p. C. in die Legirung mit Platin eingegangen ist, auch dieses in Königswasser unlöslich zu machen.

§. 689. Das Rhodium bildet ein Oxyd von der Zusammensetzung Rh_2O_3, und eines von der Zusammensetzung RhO_2; ferner ein Chlorid: Rh_2Cl_3, welches mit 3 Aequivalenten Chlormetallen der Alkalien in Wasser lösliche Doppelverbindungen bildet, z. B. $Rh_2Cl_3 + 3\,NaCl + 24\,HO$, in tief kirschrothen triklinometrischen Krystallen; $Rh_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,HO$ in ebenso gefärbten schief rhombischen Säulen; aus der bis zum Sieden erhitzten und etwas concentrirten Lösung des vorigen Salzes krystallisirt die Verbindung $Rh_2Cl_3 + 2\,NH_4Cl + 2\,HO$ in hellrothen, schwer löslichen, kurzen Prismen oder 6seitigen Tafeln u. s. w.

Auch eine Rhodiumbase von der Zusammensetzung $N_5H_{15}Rh_2O_3$ und Verbindungen derselben, z. B. eine Chlorverbindung von der Zusammensetzung $N_5H_{15}Rh_2Cl_3$ u. s. w., sind von Claus dargestellt worden.

Analytisches Verhalten der Rhodiumverbindungen.

§. 690. Auch diese Verbindungen, gleich denen sämmtlicher, in den Platinerzen vorkommender Metalle, sind bei den gewöhnlichen Untersuchungen nicht zu berücksichtigen, und es wird daher nur bei der Untersuchung des rohen Platins oder seiner Legirungen auf dieselben Rücksicht zu nehmen sein.

a) Die Rhodiumoxydsalz-Lösungen besitzen eine rothe Farbe.

b) Sie werden durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Erhitzen schneller, stets aber unvollständig mit brauner Farbe niedergeschlagen.

c) Ammoniak gibt einen citrongelben Niederschlag, der im Ueberschuss des Ammoniaks löslich ist (Rhodiumbase).

d) In einer mit überschüssigem Kali versetzten Rhodium-Lösung wird auf Zusatz von etwas Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Niederschlag gebildet, während andere Platinmetalle diese Reaction erst beim Erwärmen geben.

e) Salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Bleioxyd geben rosenrothe Niederschläge.

f) Jodkalium färbt die Lösungen dunkel und bewirkt nach einiger Zeit Fällung.

g) Zink, Eisen, ameisensaures Natron reduciren Metall.

h) Salmiak wirkt nicht fällend.

Die quantitative Bestimmung geschieht als Rhodiummetall.

Die Trennung liegt in den oben bei der Darstellung berührten Momenten.

Ruthenium, Ru = 52,5.

Das Ruthenium wurde 1828 von Osann aufgefunden, aber zuerst 1843 von Claus dargestellt. Es findet sich zu 1 — 1 ½ p. C. in den Rückständen von der Platingewinnung durch Königswasser. Die einzelnen darin vorkommenden Osmium-Iridium-Körner enthalten 3—6 p. C. desselben. §. 691.

Man schmilzt das mit Königswasser extrahirte feinzertheilte Platinerz längere Zeit mit einer Mischung aus Aetzkali und Salpeter. Aus der geschmolzenen Masse löst Wasser osmiumsaures und ruthensaures Kali. Man bringt die Auflösung in eine Retorte, setzt überschüssige Salpetersäure hinzu und destillirt. Die Osmiumsäure destillirt über, das ausgeschiedene Rutheniumoxyd und Salpeter bleiben zurück. Man schmilzt es nochmals mit Salpeter und Aetzkali, und fällt es aus der concentrirten Lösung mit Salpetersäure, wobei es als Ruthenoxyd ausgeschieden und durch Glühen in Wasserstoff reducirt wird. — Aus dem in Wasser unlöslichen schwarzen Rückstande der Schmelzung kann noch etwas Ruthenium und Osmium gewonnen werden. Wird derselbe nämlich mit Königswasser destillirt, so geht Osmiumsäure über, und es löst sich fast

alles bis auf etwas unreines Rhodiumoxyd auf. — Die erhaltene Lösung wird verdampft, mit concentrirter Salmiaklösung gemischt, und der, nach mehrtägigem Stehen abfiltrirte Niederschlag mit verdünnter Salmiaklösung ausgewaschen, bis alles Kupfer, Eisen und Chrom entfernt ist. Aus dem Niederschlag der Salmiakdoppelsalze zieht wenig kaltes Wasser alles Rutheniumsalz neben wenig Iridiumsalmiak aus. Die wässrige Lösung mit etwas Ammoniak erhitzt scheidet schwarzes Rutheniumsesquioxydul aus, welches wie oben durch Glühen in Wasserstoff reducirt werden kann.

§. 692. Das Ruthenium ist von allen Platinmetallen noch am wenigsten gekannt. Es bildet, durch Wasserstoff reducirt, ein weissgraues, glänzendes Metallpulver, welches selbst im Knallgasgebläse nur wenig zusammensintert, und nach Versuchen von Deville bei sehr grossen Hitzegraden flüchtig zu sein scheint. Im reinen Zustande scheint es in allen Säuren unlöslich zu sein, aber legirt, sich in geringer Menge in Königswasser zu lösen. Eine Mischung aus Aetzkali und Salpeter löst es beim Schmelzen ziemlich leicht unter Bildung von Ruthensäure auf. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Ruthenium theilweise zu Sesquioxydul.

§. 693. Man kennt 4 Oxydationsstufen desselben:

1. Ruthenoxydul, RuO, ein schwarzgraues metallisches Pulver, welches in Säuren unlöslich ist.

2. Ruthensesquioxydul, Ru_2O_3. Blauschwarz, ebenfalls unlöslich in Säuren.

Das Hydrat des Sesquioxyduls ist schwarzbraun, in Säuren mit gelber Farbe löslich.

3. Ruthenoxyd, RuO_2, durch Glühen des schwefelsauren Salzes dargestellt, bildet ein grün und blau schillerndes, in Säuren nach dem Glühen unlösliches Pulver.

Das Hydrat desselben ist braun, in Säuren mit gelber bis rother Farbe, je nach der Concentration, löslich.

4. Ruthensäure, RuO_3, ist nur in Verbindung mit Basen bekannt, indem es bei der Trennung von denselben unter Sauerstoffabgabe in Ruthenoxydhydrat übergeht.

Die ruthensauren Alkalien sind in Lösung orangefarben, und sowohl durch Säuren als organische Stoffe sehr leicht zersetzbar.

§. 694. Unter den übrigen Verbindungen sind noch zu nennen:

5. Ruthenchlorür, $RuCl$, durch Erhitzen des Metalls in trocknem Chlor darstellbar.

6. Ruthensesquichlorür, Ru_2Cl_3. Es bildet sich durch Auflösen des Oxydhydrats in Salzsäure. Orangefarbene Lösung, die beim Concentriren eine braungelbe, krystallinische, zerfliessliche Masse liefert.

Das Sesquichlorür bildet mit den Chloralkalimetallen lösliche Doppel-

verbindungen, die schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und von violetter Farbe sind.

7. Ruthenchlorid, $RuCl_2$, nur in Verbindung mit Chlorkalium, als $KaCl + RuCl_2$, ein braunrothes Pulver bildend, bekannt. Es entsteht durch Digestion des ruthensauren Kali's mit Königswasser.

8. Schwefelruthenium, RuS? durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium auf gelöstes Sesquichlorür entstehend, bildet einen braunen Niederschlag, der beim Behandeln mit kochender Salpetersäure, Eindampfen und Erhitzen bis 180° zu schwefelsaurem Ruthenoxyd, einer gelben, glänzenden Masse wird, die beim Glühen die Säure verliert.

Analytisches Verhalten.

In der Auflösung des Ruthensesquichlorürs erzeugt: §. 695.

a) Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit einen allmählig dunkler werdenden Niederschlag von braunem Schwefelruthenium, während die überstehende Flüssigkeit eine blaue Farbe annimmt.

b) Schwefelcyankalium färbt die Lösung nach und nach tief purpurroth, dann violett.

c) Essigsaures Bleioxyd gibt einen purpurrothen, in's Schwärzliche ziehenden Niederschlag.

d) Die Lösung des Sesquichlorürs trübt sich beim Stehen, oder schneller beim Erhitzen unter Ausfällung von schwarzem Oxychlorür.

e) Werden Ruthenium-Verbindungen oder das Metall mit Kali und Salpeter geschmolzen, so entsteht schwarzgrünes, in Wasser mit orangegelber Farbe lösliches ruthensaures Kali, welches mit Salpetersäure versetzt schwarzbraunes Oxydhydrat abscheidet.

f) Ameisensaures Natron entfärbt beim Erhitzen die Lösung des Sesquichlorürs ohne Metall abzuscheiden.

g) Zink färbt anfangs die Lösung lasurblau, später fällt Ruthenium und die Lösung wird farblos.

Unter diesen Reactionen sind namentlich die sub e) und a) angegebenen die charakteristischsten.

Quantitativ wird das Ruthenium als Metall bestimmt, indem §. 696. man die Oxyde oder Oxydhydrate in Wasserstoff glüht.

Die Trennung desselben geschieht in der Art, wie sie oben bei der Reindarstellung beschrieben wurde.

Durch sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff und Zink nähert sich das Ruthenium den in der Molybdän-Gruppe später noch zu beschreibenden Metallen.

Osmium, Os = 99,6.

§. 697. Das Osmium wurde im Jahre 1803 von Tennant entdeckt. Es kommt im rohen Platinerz, und zwar meistens in einzelnen Körnern von grosser Härte, mit Iridium verbunden, als Osmium-Iridium von 19,5 spec. Gewicht vor, und ist bisweilen in glänzenden 6seitigen Tafeln krystallisirt.

Behufs der Darstellung des metallischen Osmiums werden die dasselbe enthaltenden Legirungen entweder durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter aufgeschlossen (vergl. oben bei der Darstellung des Rutheniums) und, nach Zusatz von Salpetersäure, als Osmiumsäure überdestillirt, oder diese Legirungen werden nach Wöhler mit Kochsalz gemengt, in einem Strome Chlorgas erhitzt, wobei das Osmium als Osmiumsäure verflüchtigt, und in den Vorlagen aufgefangen wird.

Aus der überdestillirten Osmiumsäure reducirt man das Metall dadurch, dass man dieselbe mit Ammoniak übersättigt, und zum Kochen erhitzt. Das ausgeschiedene ammoniakhaltige Osmiumsesquioxydul wird entweder durch Glühen in Wasserstoff reducirt, oder noch einmal in Salzsäure gelöst, und mit Salmiak abgedampft und geglüht; oder mit Salzsäure und Quecksilber digerirt und von dem ausgeschiedenen Gemenge von Quecksilberchlorür und Osmiumamalgam alles Quecksilber durch Erhitzen abdestillirt. — Auch durch Erhitzen der dampfförmigen Osmiumsäure in Wasserstoff kann das Metall reducirt werden; oder man digerirt wässrige Osmiumsäure mit Salzsäure und ameisensaurem Natron u. s. w.

§. 698. Das Osmium bildet entweder eine compacte, weisse, glänzende Metallmasse, oder eine poröse, blaugraue, schwammige Masse, oder ein schwarzgraues Pulver. Sein spec. Gewicht ist nach früheren Versuchen von Berzelius zu 10,0 angenommen worden. Deville und Debray wollen dasselbe in neuester Zeit nach einem, bis jetzt noch nicht bekannt gemachten Verfahren als ganz metallischen, sehr glänzenden, harten und das Glas ritzenden Körper von 21,4 spec. Gewicht, also schwerer als Platin und Iridium, erhalten haben. Auch krystallisirt haben diese beiden Chemiker das Osmium dargestellt. — Unter gewöhnlichem Druck lässt sich das Osmium nicht zum Schmelzen bringen. Bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich ohne Rückstand. Im schwammig-porösen Zustande an der Luft erhitzt, verbrennt es zu Osmiumsäure, indem es die Flamme hell leuchtend macht. — In Salpetersäure oder besser noch in Königswasser löst es sich, wenn es nicht stark geglüht wurde, als Osmiumsäure auf. Nach starkem Glühen widersteht es allen Säuren.

Das Osmium bildet mit dem Sauerstoff: §. 699.

1. Das Osmiumoxydul, OsO, ein dunkelgrünes Pulver, welches aus Osmiumchlorür-Chlorkalium durch Kalihydrat nach längerem Stehen gefällt wird.

2. Das Osmiumsesquioxydul, Os_2O_3, entsteht, wie bereits oben gesagt wurde, ammoniakhaltig, beim Kochen der Lösung von Osmiumsäure mit überschüssigem kaustischem Ammoniak.

3. Das Osmiumoxyd, OsO_2, wird durch Fällung einer heissen Auflösung von Osmiumkaliumchlorid (siehe Chlorverbindungen) mit kohlensaurem Kali als schwarzer Niederschlag erhalten.

4. Osmige Säure, OsO_3. Diese Verbindung ist im isolirten Zustande nicht darstellbar, da sie sich bei der Zerlegung ihrer Salze durch andere Säuren gleich der unterschwefligen Säure alsbald zersetzt und in Osmiumsäure und Osmiumoxyd übergeht. §. 700.

Das osmigsaure Kali entsteht als rosenrother Niederschlag, wenn eine Auflösung der Osmiumsäure in starkem Kali mit Alkohol zusammenkommt. Letzterer geht dabei in Aldehyd über.

5. Osmiumsäure, OsO_4. Ihre Bildung ist bereits oben bei der Darstellung und den Eigenschaften des Osmiums besprochen worden. — Durch Erhitzen des Osmiums in Sauerstoff erzeugt, bildet sie lange, glänzende, reguläre Prismen. Diese Säure besitzt einen durchdringenden, an Chlorschwefel erinnernden Geruch; eingeathmet wirkt sie sehr nachtheilig; sie erzeugt gleich dem Chlor Husten und entzündliche Zustände der Augen und Respirationsorgane. Auch äusserlich auf die Haut wirkend, erzeugt sie schwarze Flecken und Pusteln. — Die krystallisirte Osmiumsäure schmilzt bei $+ 40°$ C.; sie löst sich langsam, aber reichlich in Wasser. Die wässrige Lösung wirkt auf sehr viele, namentlich organische Stoffe kräftig oxydirend und gibt dabei oft zu intensiv gefärbten Zersetzungsproducten, z. B. bei Glycerin, bei Tannin u. s. w., Veranlassung. Sie selbst wird dabei zu osmiger Säure (in alkalischen Flüssigkeiten) oder zu Oxyd oder Sesquioxydul in sauren Lösungen reducirt. Auch durch viele anorganische Stoffe, z. B. Zink, Eisen, schweflige Säure, Zinnchlorür u. s. w., wird sie reducirt, und zwar zu Metall. §. 701.

Uebrigens ist die Osmiumsäure eine so schwache Säure, dass sie kaum die Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Die Verbindungen der Osmiumsäure mit den Alkalien sind feuerbeständig, nicht krystallisirbar, die Lösungen derselben in Wasser gelb, mit Säuren den Geruch der Osmiumsäure gebend.

Beim Erhitzen des metallischen Osmiums in Chlorgas entstehen 2 Verbindungen: §. 702.

1. Osmiumchlorür, $OsCl$; es setzt sich als grüne, weniger flüchtige Verbindung dicht hinter dem Metall an.

2. Osmiumchlorid, $OsCl_2$, bildet sich durch überschüssiges Chlor, ist flüchtiger als das Chlorür, rothgelb, krystallinisch und zerfliesslich; es bildet mit dem Chlorkalium eine regulär oktaedrisch krystallisirende Doppelverbindung von rother bis brauner Farbe, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist.

§. 703. Mit dem Schwefel bildet das Osmium 5 Verbindungen, die den Sauerstoffverbindungen vollständig entsprechen.

Gibbs und Genth wollen auch eine Osmiumbase dargestellt haben.

§. 704. In analytischer Beziehung wird die Anwesenheit von Osmium oder seinen niedrigeren Verbindungsstufen mit Sauerstoff durch die, beim Erhitzen in der Luft oder in Sauerstoffgas sich bildende Osmiumsäure und deren intensiven Geruch in der Regel leicht zu erkennen sein. Ausserdem geben die Lösungen dieser Säure

1. mit Schwefelwasserstoff schwarzbraune, in Schwefelammonium unlösliche Niederschläge.

2. Schweflige Säure, Zink, ameisensaures Natron u. s. w. reduciren daraus unter anfänglich blauer Färbung schwarzes metallisches Osmium.

3. Wird die Lösung mit kaustischem Kali in geringem Ueberschuss versetzt und dann Alkohol zugetröpfelt, so entsteht, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, ein rosenrother Niederschlag von osmigsaurem Kali, während die Flüssigkeit gleichzeitig einen schwachen Geruch nach Aldehyd entwickelt.

4. Eine Auflösung von Glycerin wird durch Osmiumsäure amethystfarben und auf Zusatz von Ammoniak saphirblau gefärbt.

Die Auflösung des Kaliumosmiumchlorids, wie dasselbe z. B. beim Erhitzen von Osmium mit Chlorkalium in Chlorgas gebildet wird, (bei Wöhler's Behandlung der Platinrückstände) gibt

a) mit salpetersaurem Silberoxyd einen dunkel olivengrünen Niederschlag;

b) mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen hellbraunröthlichen Niederschlag;

c) mit Jodkalium eine tief purpurrothe Färbung, die sich beim Erhitzen nicht verändert;

d) mit Ferrocyankalium zuerst eine chromgrüne, dann dunkelblaue Färbung;

e) mit Gerbsäure beim Erhitzen eine dunkelblaue Färbung.

VI. Gruppe der Metalle.

Die in diese Gruppe gehörenden Metalle werden durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und durch unterschwefligsaures Natron aus schwach sauren Lösungen als Schwefelmetalle gefällt; einige der auf diesem Wege gefällten Schwefelmetalle, insbesondere das Schwefelzinn und Schwefelantimon, sind aber in concentrirter, namentlich kochender Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung wieder löslich, und reihen sich daher in dieser Hinsicht an die Metalle Blei, Kupfer, Wismuth und Kadmium der fünften Gruppe an, die gleichfalls aus concentrirten salzsauren Lösungen nur schwer oder unvollständig durch Schwefelwasserstoff oder unterschwefligsaures Natron fällbar sind. Allein die gefällten Schwefelmetalle dieser Gruppe unterscheiden sich wesentlich von denen der V. und IV. Gruppe dadurch, dass sie gegenüber den Schwefelmetallen der Alkalien sich als Sulfosäuren verhalten und mit diesen lösliche Verbindungen zu bilden im Stande sind. Sie werden daher sämmtlich beim Digeriren mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium oder Schwefelammonium wieder aufgelöst, wenn sie durch eines der obigen Reagentien aus sauren Lösungen gefällt worden sind. Sie verhalten sich demnach den unter den Nichtmetallen abgehandelten Elementen, dem Arsen, Tellur und Selen analog. §. 705.

Es gehören hierher die Metalle: Platin, Iridium, Gold, Zinn und Antimon. — Die drei ersteren sind als Schwefelmetalle in kochender Salzsäure unlöslich, und werden durch blosses Glühen unter Verlust von Schwefel wieder zu Metall; die beiden letzteren sind löslich in kochender Salzsäure und werden beim Glühen an der Luft zu Oxyden. (Nur das auf trocknem Wege erhaltene Zinnsulfid ist in Salzsäure unlöslich.)

Platin, Pt = 98,9.

Der Name Platina stammt aus der spanischen Sprache, wo Plata Silber und platinja silberähnlich heisst. Es wurde zuerst in der Mitte des 18. Jahrhunderts in dem goldführenden Flusssande Südamerika's aufgefunden, und von Scheffer in Stockholm als eigenthümliches Metall erkannt. Erst 1822 wurde es auch am Ural gefunden, und zwar hier viel reichlicher und in derberen Massen, z. B. bei Nischne-Tagilsk Stücke von 10, ja von 20 und 23 Pfund. Auch eingewachsen in Gebirgsarten fand man es, und zwar neben Gold in Santa-Rosa in Antioquia und in Serpentin und Diorit am Ural. §. 706.

Die Hauptfundorte sind ausser dem Ural, welcher jährlich etwa 30 Centner liefert: Brasilien, Columbien, Borneo, Mexiko, St. Domingo, Oregon, Californien und Australien. — In geringer Menge will es Gueimard in mehreren Mineralien und Gebirgsarten der Alpen aufgefunden haben, Molnár im Magneteisen von Ohlápian in Ungarn, Mallet im Goldsande von Wicklow in Irland, Genth im Titaneisen von Lancaster County in Nordamerika, und Hunt im Goldsande von Canada.

Dass dieses Metall in der That sehr verbreitet, wenn auch nur in geringen Spuren, vorkomme, geht daraus hervor, dass nach Pettenkofer's in der Münchener Münze angestellten Untersuchungen alle älteren Silbermünzen neben einem geringen Gehalte an Gold auch einen solchen an Platin ergaben. Es bleibt nebst dem Golde und etwas Silber bei der Behandlung solcher Münzen mit kochender Schwefelsäure ungelöst zurück.

Endlich hat auch Max, Herzog von Leuchtenberg in dem käuflichen Kupfervitriol neben Silber und Gold etwas Platin gefunden.

Der gewöhnliche Platinsand enthält nach Analysen von Berzelius, Svanberg, Claus u. s. w.

Platin	73—86 p. C.,	
Iridium	0,9—4,9 „ „	
Palladium	0,2—1,6 „ „	
Rhodium	0,8—3,4 „ „	
Osmium	0,1—1,0 „ „	
Ruthenium	Spuren,	
Osmium-Iridium	0,7— 2,3 p. C.	(und darin etwa 10 p. C. Platin, 27,3 p. C. Osmium, 55,2 p. C. Iridium, 5,8 p. C. Ruthenium und 1,51 p. C. Rhodium),
Gold	0,20 „ „	
Eisen	5,3—12,9 „ „	
Kupfer	0,1— 5,2 „ „	

Manchmal enthält der rohe Platinsand auch Silber, Blei, Titan- und Chromeisen, Spinell u. s. w.

§. 707. Der reine Platinsand wird durch Waschen und Schlämmen von den leichteren Erd- und Sandtheilen gesondert, und das so gewonnene rohe Platinerz zuerst mit verdünntem Königswasser digerirt, wodurch Eisen und Gold aufgelöst werden. Der Rückstand wird sodann mit concentrirter Salzsäure übergossen und nach und nach unter Erhitzen concentrirte Salpetersäure hinzugefügt. Dabei löst sich das meiste Platin, Palladium, Rhodium und ein Theil des Iridiums auf, während Iridosmium

in glänzenden Körnern und Flittern und ausserdem ein schwarzes Gemenge von Platin, Iridium, Ruthenium, Osmium u. s. w. ungelöst bleibt. Die erhaltene klar abgegossene, die Metalle als Chloride enthaltende Auflösung wird, im Falle man das Palladium vorher ausfällen will, mit kohlensaurem Natron nahezu neutralisirt, mit Cyanquecksilber versetzt, von dem Cyanpalladium-Niederschlag abfiltrirt und hierauf mit concentrirter Salmiaklösung eine Doppelverbindung aus Platinchlorid und Chlorammonium, genannt Platinsalmiak, als gelber, krystallinisch-körniger Niederschlag gefällt. — Da jedoch das Doppelsalz von Iridiumchlorid-Chlorammonium ebenfalls schwer löslich ist, so enthält der niedergefallene Platinsalmiak stets auch mehr oder weniger Iridiumsalmiak beigemengt. — Im Falle es sich nun darum handelt, ein iridiumfreies Platin zu gewinnen, was jedoch für den gewöhnlichen Gebrauch des Platins zu Tiegeln u. s. w. nicht nöthig, ja nicht einmal nützlich ist, entfernt man den Iridium-Gehalt auf nachfolgende Weise: Man glüht das Gemenge mit kohlensaurem Kali oder Natron, laugt mit Wasser aus und behandelt den Rückstand nochmals mit Königswasser. Das Platin löst sich allein, während das Iridium als Sesquioxydul unlöslich bleibt; oder man behandelt den iridiumhaltigen Platinsalmiak mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff, wandelt dadurch das Iridium-Chlorammonium in Iridiumsesquichlorür-Chlorammonium um, welches sich löst, und trennt durch Filtration. Man kann auch vor der Fällung mit Salmiak die Königswasserlösung zur Trockne verdampfen, einige Zeit auf 140—150° im Sandbad erhitzen und dann mit verdünnter Salzsäure wieder lösen. Dabei geht das Iridiumchlorid in Sesquichlorür über und wird durch Salmiak nicht gefällt. Denselben Zweck erreicht man, wenn die Königswasserlösung mit so viel Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird, als nöthig ist, das Iridiumchlorid in Sesquichlorür zu verwandeln, und durch nachheriges Eindampfen. Die Reinigung des Platins von Iridium beruht also in der Regel darauf, das Iridiumchlorid durch Reduction zu Sesquichlorür durch Salmiak unfällbar, oder zu Sesquioxydul und dadurch in Königswasser unlöslich zu machen.

Hat man nach einer dieser Methoden reinen, oder bei technischer Verwerthung, iridiumhaltigen Platinsalmiak durch Fällung der Platinchlorid-Lösung mit Salmiak erhalten und denselben mit Wasser ausgewaschen, so wird er getrocknet und geglüht, und dadurch in Platinschwamm verwandelt.

Um den Platinschwamm in cohärentes, schmied- und streckbares Metall zu verwandeln, wird er mit Wasser in hölzernen Schalen fein zerrieben und in feuchtem Zustande in messingenen oder eisernen Cylindern mit stählernen Kolben zu einem cohärenten Stück zusammengepresst. Dieses besitzt nun bereits vollkommenen Metallglanz, zerspringt

aber beim Hämmern. Man setzt es daher zuerst der Rothglühhitze und dann in einem gut ziehenden Windofen der Weissglühhitze aus, und bearbeitet es noch glühend, gleich dem Eisen, mit dem Hammer. Es lässt sich jetzt in jede beliebige Form bringen. Man reinigt schliesslich die Oberfläche durch Glühen mit Borax und Weinstein, so wie durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure.

Während man früher nur dünne Drähte von Platin durch starke galvanische Ströme, oder im Knallgasgebläse schmolz, wobei das Platin bisweilen krystallinisch erstarrte, hat Deville in der neuesten Zeit eine 11,59 Kilogrmm. wiegende Platinmasse in Tiegeln von Gaskohle geschmolzen und gegossen. Die nöthige Temperatur wurde durch mit Sauerstoff gespeistes Leuchtgas hervorgebracht. — Deville hat daher jetzt begonnen, die Darstellung von reinem Platin sowohl, als von verschiedenen mit schätzbaren Eigenschaften begabten Legirungen desselben blos auf trocknem Wege zu betreiben. Das Nähere darüber ist aber zur Zeit noch nicht von demselben veröffentlicht worden.

§. 708. Das geschmolzene reine Platin ist nach diesen Versuchen von Deville so weich wie reines Kupfer, ohne alle Porosität und von weisserer Farbe als das geschmiedete. Sein spec. Gewicht ist in diesem Falle 21,15. Im geschmolzenen Zustande absorbirt es gleich dem Silber Sauerstoff und zeigt dann bei schneller Abkühlung das Phänomen des Spratzens.

Das geschmiedete Platin ist weniger glänzend und weiss als Silber, härter als Kupfer, sehr ductil und besitzt ein spec. Gewicht von 21,5.

In beiden Zuständen besitzt das metallische Platin die Fähigkeit, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten und dadurch sogenannte katalytische Wirkungen auszuüben, z. B. Alkohol zu oxydiren u. s. w. In noch viel höherem Grade besitzt diese Fähigkeit das metallische Platin im porösen oder feinzertheilten Zustande, wie es als grauer Platinschwamm durch Glühen des Platinsalmiaks, oder als sammtschwarzer Platinmohr durch Reduction des Platinchlorids mittelst Zink oder Ameisensäure, oder durch Zucker, Weingeist u. s. w. bei Anwesenheit von Alkalien erhalten wird. Die schon früher beschriebene Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser (S. 121), von schwefliger Säure und Sauerstoff zu Schwefelsäure (S. 166, §. 207) u. s. w. nebst vielen Zersetzungen organischer Verbindungen durch die Einwirkung des Platinschwamms oder Platinmohrs werden durch diese Fähigkeit des porösen Platins, Gase zu verdichten, hervorgebracht.

Das Platin widersteht in allen diesen Zuständen der Einwirkung von Säuren mit Ausnahme des Königswassers. Mit Silber legirtes Platin löst sich aber in Salpetersäure auf. Es wird von gasförmigem Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt (wahrscheinlich wegen des auf der Oberfläche desselben verdichteten Sauerstoffs). Dagegen wird es durch schmelzende

Schwefelmetalle, ferner durch ätzende und salpetersaure Alkalien und alkalische Erden, durch Cyankalium, durch phosphorsaure Salze bei Anwesenheit kohlehaltiger Stoffe, so wie durch Chlor entwickelnde Mischungen stark angegriffen. (Vergl. S. 69.) Endlich wird das Platin durch manche leicht schmelzbare Metalle, wie Zink, Blei u. s. w., und durch Arsenik legirt und schmilzt in Folge dessen, was bei der Anwendung desselben zu chemischen Geräthschaften wohl zu beachten ist.

Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

1. Platinoxydul, $PtO = \frac{\begin{array}{r} 92{,}49\ Pt \\ 7{,}51\ O \end{array}}{100{,}00}$. Man erhält es als Hydrat §. 709. bei der Zersetzung von Platinchlorür mit Kalihydrat. Es ist schwarz, sehr leicht zersetzbar, in überschüssigem Kali löslich, in Säuren in der Kälte mit brauner Farbe löslich. Beim Glühen wird es unter Sauerstoffabgabe zersetzt.

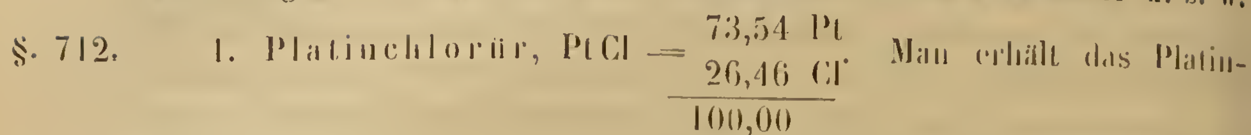
2. Platinoxyd, $PtO_2 = \frac{\begin{array}{r} 86{,}03\ Pt \\ 13{,}97\ O \end{array}}{100{,}00}$, wird nach Fremy als Hy- §. 710. drat von braungelber Farbe erhalten, wenn Platinchlorid mit einem Ueberschuss von Aetzkali gekocht und die erhaltene Lösung mit Essigsäure neutralisirt wird. Durch Trocknen bei erhöhter Temperatur geht es unter Verlust seines Wassers in schwarzes Platinoxyd über. Geglüht wird es zu Metall. In Säuren löst es sich zu braunen, nicht krystallisirbaren Flüssigkeiten.

Gegen starke Basen, z. B. Kali, Natron u. s. w., verhält sich das Platinoxyd als Säure und verbindet sich mit denselben. Deshalb wird auch metallisches Platin durch schmelzenden Salpeter, oder schmelzendes Kali bei Luftzutritt, sehr stark angegriffen. Die Verbindung ist bei überschüssigem Alkali theilweise mit gelbbrauner Farbe in Wasser löslich; der grösste Theil derselben bleibt aber als in Wasser unlösliche, ocherartige Masse zurück.

Eine bezüglich ihrer chemischen Constitution noch nicht sichergestellte Verbindung ist

das Knallplatin ($PtO_2\,NH_3$?). Man erhält dasselbe durch Fällen §. 711. einer Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Ammoniak und Digestion des Niederschlags mit überschüssigem Ammoniak, oder mit verdünntem Aetznatron. Dunkelbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen nicht durch Schlagen, wohl aber durch Erhitzen bis 214° mit Heftigkeit explodirt. Durch Digestion mit Salzsäure geht es in Platinsalmiak über.

Verbindungen des Platins mit den Salzbildern und mit Schwefel u. s. w.

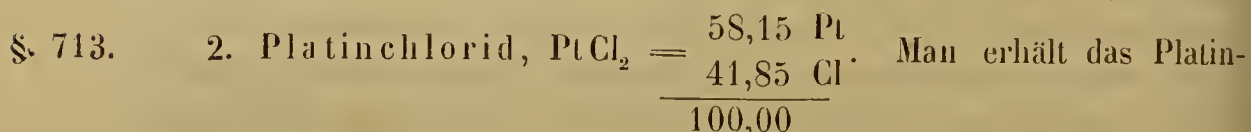


§. 712. 1. Platinchlorür, $PtCl = \begin{array}{r} 73{,}54 \; Pt \\ 26{,}46 \; Cl \\ \hline 100{,}00 \end{array}$. Man erhält das Platinchlorür durch Erhitzen des zur Trockne verdampften Platinchlorids bis 200°, dann Auswaschen mit Wasser, wobei das unzersetzte Platinchlorid entfernt wird. Es bildet sich ferner Platinchlorür, wenn Platinchlorid mit schwefliger Säure, oder mit kaltem unterschwefligsaurem Natron in geringer Menge, oder mit Zinnchlorür zusammenkommt. In diesen letzteren Fällen bleibt es in der freien Säure mit dunkelbrauner Farbe gelöst.

Nach der ersteren Methode dargestellt, bildet es ein dunkelgrünes, in Wasser unlösliches und sich mit demselben nicht benetzendes Pulver. Es ist unlöslich in Salpetersäure und Schwefelsäure, löst sich aber mit dunkelbrauner Farbe in Salzsäure. Auch in Platinchlorid ist es in ziemlicher Menge löslich und ertheilt der Lösung eine sehr dunkle Farbe.

Es verbindet sich mit den Chlormetallen der Alkalien zu krystallisirbaren rothen Doppelverbindungen, in denen je ein Aequivalent von beiden Chlorverbindungen vorhanden ist.

Das Platinchlorür-Chlorkalium durch Auflösen des Chlorürs in Salzsäure und Abdampfen unter Zusatz von 1 Aequiv. Chlorkalium dargestellt, liefert wasserfreie rothe Säulen von der Formel: $PtCl, KaCl$.



§. 713. 2. Platinchlorid, $PtCl_2 = \begin{array}{r} 58{,}15 \; Pt \\ 41{,}85 \; Cl \\ \hline 100{,}00 \end{array}$. Man erhält das Platinchlorid durch Auflösen von Platin in einer Mischung aus 2 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure. Die erhaltene Lösung wird im Wasserbade zur Krystallisation verdampft.

Braunrothe krystallinische Masse, die durch mässige Erhöhung der Temperatur unter Verlust von Salzsäure und Wasser dunkler braun, bei 200° C. zu Chlorür wird, und beim Glühen in metallisches Platin übergeht. In Wasser löst sich das reine Platinchlorid mit gelber Farbe auf. Braunrothe Lösungen enthalten entweder Platinchlorür oder Iridiumchlorid. — Es löst sich auch in Alkohol, färbt sich aber mit demselben durch Bildung von Chlorür viel leichter dunkel als in wässriger Lösung.

Mit anderen Chlormetallen und namentlich mit denen der Alkalien bildet das Platinchlorid eine Reihe von Doppelverbindungen, unter denen besonders zu nennen sind:

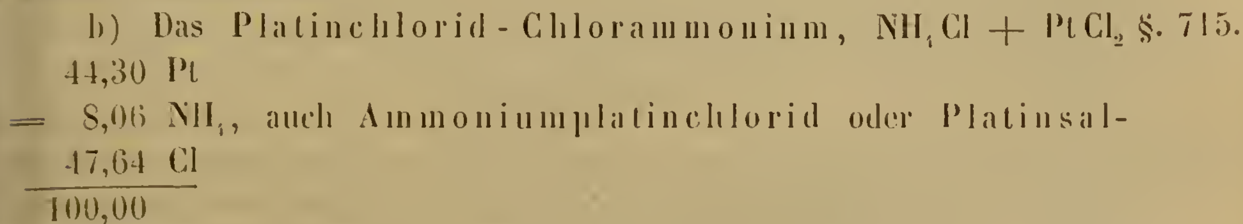


§. 714. a) Das Platinchlorid-Chlorkalium, $KaCl + PtCl_2 = \begin{array}{r} 40{,}48 \; Pt \\ 16{,}00 \; Ka \\ 43{,}52 \; Cl \\ \hline 100{,}00, \end{array}$

auch Kaliumplatinchlorid genannt.

Es entsteht immer, wenn Platinchlorid mit concentrirten neutralen oder sauren Lösungen der Kalisalze (vergl. S. 305) zusammenkommt. Es ist ein hellgelber, krystallinischer, in 144 Theilen kalten Wassers löslicher, in Alkohol fast unlöslicher Niederschlag. Die mikroskopische Krystallform desselben ist das reguläre Oktaeder. Durch Glühen geht es in metallisches Platin und Chlorkalium über, welches durch Ausziehen mit Wasser gewonnen werden kann.

b) Das Platinchlorid-Chlorammonium, $NH_4Cl + PtCl_2$ §. 715.



44,30 Pt
= 8,06 NH_4, auch Ammoniumplatinchlorid oder Platinsal-
47,64 Cl
100,00

miak genannt, entsteht beim Zusammenkommen neutraler oder saurer Ammoniaksalzlösungen mit Platinchlorid. (Vergl. S. 283, c.)

Diese sowohl für die Gewinnung von reinem Platin, als für die analytische Chemie so wichtige Verbindung bildet einen gelben, aus regulären Oktaederchen bestehenden, in kaltem Wasser schwer-, in heissem leichter löslichen Niederschlag. In absolutem Alkohol ist der Platinsalmiak fast unlöslich, von 76procentigem Alkohol bedarf er 1406 Theile, von 55procentigem 665 Theile zur Lösung. Gegenwart freier Säure befördert die Löslichkeit (Fresenius).

Beim Glühen geht der Platinsalmiak in poröses metallisches Platin über.

c) Natriumplatinchlorid, $NaCl + PtCl_2$, ist leicht in Wasser und §. 716. auch in Weingeist löslich. Es krystallisirt in rothgelben Prismen. (Vgl. §. 377.)

Auch die Platinchlorid-Doppelverbindungen mit Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Mangan, Eisen, Zink, Kadmium und Kupfer sind in Wasser löslich und krystallisirbar.

3. Das Platinbromür, PtBr, und Platinbromid, $PtBr_2$, und §. 717. die Doppelverbindungen beider mit den Bromalkalimetallen verhalten sich denen des Chlorürs und Chlorids ganz analog.

4. Platinjodür, PtJ, und Platinjodid, PtJ_2, sind schwarze, §. 718. in Wasser unlösliche, in Jodwasserstoffsäure lösliche Verbindungen. Das Jodid bildet mit den Jodalkalimetallen krystallisirbare Doppelverbindungen.

5. Platinsulfür, PtS, entsteht bei der Behandlung des Chlorürs §. 719. oder Chlorids mit Schwefelwasserstoff oder mit unterschwefligsaurem Natron in der Wärme; oder auf trocknem Wege durch Erhitzen von 2 Theilen Schwefel mit 1 Theil Platin.

Platinsulfid, PtS_2, soll nach Böttger durch mehrtägige Digestion von 1 Theil Platinchlorid mit 4 Theilen Alkohol und 1 Theil Schwefelkohlenstoff sich bilden. Beide sind schwarze oder schwarzbraune, in Wasser und Salzsäure unlösliche, dagegen in kochender Salpetersäure, in Königswasser und in Schwefelammonium lösliche Stoffe. Beim Rösten

wird das Sulfid zuerst zu Sulfür und bei weiterer Erhöhung der Temperatur zu Metall. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelplatin bildet, im feuchten Zustande der Luft längere Zeit ausgesetzt, Schwefelsäure. Es ist nur ein Gemenge von Schwefel mit Platinsulfür und nicht, wie man seither annahm, Platinsulfid von der Formel PtS_2.

Auch die Angaben, es sei in Salpetersäure unlöslich, kann Verfasser nicht als richtig anerkennen. Es löst sich mit brauner Farbe zu salpetersaurem und schwefelsaurem Platinoxydul.

Platinbasen.

§. 720. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür einerseits und auf Platinchlorid andererseits wurde eine Anzahl sehr interessanter Combinationen von Platin, Stickstoff, Wasserstoff und Chlor erhalten, die man zum Theil nach den Entdeckern als Reiset'sche Basis, Gros'sche Basis, grünes Salz von Magnus u. s. w. bezeichnet hat. In diesen Verbindungen ist weder das Platin noch das Ammoniak in einem durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbaren Zustande enthalten. Man hat deshalb zur Erklärung der Constitution dieser Verbindungen verschiedene Hypothesen aufgestellt, von denen die hauptsächlichsten kurz angedeutet werden sollen.

1. Wird eine salzsaure Lösung von Platinchlorür mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein grünes krystallinisches Pulver, oder nadelförmige grüne Krystalle von der empirischen Formel $PtClNH_3$ ab. (Magnus'sches grünes Salz.) Eine in der Zusammensetzung damit ganz übereinstimmende Verbindung, die in heissem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in gelben Blättchen ausscheidet, erhält man durch Kochen des grünen Salzes mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Ammoniak.

2. Kocht man dieses Salz oder auch eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure mit überschüssigem Ammoniak bis zur Lösung, so erhält man beim Erkalten oder beim Abdampfen durchsichtige gelbe oder farblose Nadeln von der empirischen Formel $PtClN_2H_6$. (Reiset's Salz oder salzsaures Platinamin genannt.)

3. Leitet man in kochendes Wasser, in welchem die gelbe Modification des Magnus'schen Salzes suspendirt ist, Chlor, so entsteht ein in kaltem Wasser unlöslicher, in kochendem Wasser und in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslicher Körper von der Zusammensetzung $PtCl_2NH_3$. (Chlorverbindung der Gerhard'schen Basis.)

4. Löst man die eben beschriebene Chlorverbindung in Ammoniak auf und verdampft das überschüssige Ammoniak, oder lässt man durch die Auflösung des Reiset'schen Salzes ($PtClN_2H_6$) einen Strom Chlorgas gehen, so entsteht eine Verbindung von der Formel: $PtCl_2N_2H_6$, in

weissgelben, durchscheinenden, regulären Oktaedern, die sich leicht in kochendem Wasser lösen und beim Erkalten wieder krystallisiren. (Gros'sche Chlorverbindung.)

5. Behandelt man das grüne Salz von Magnus mit kochender Salpetersäure, so färbt es sich anfänglich braun und verwandelt sich dann in ein krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser mit Hinterlassung von metallischem Platin theilweise löst, und beim Verdampfen kleine Prismen einer Verbindung liefert, deren Zusammensetzung $PtClON_2H_6$, NO_5 ist (Gros). Bei Behandlung mit einem beträchtlichen Ueberschuss kochender Salpetersäure bilden sich dagegen nach Raewsky 2 salpetersaure Salze von der Zusammensetzung: Pt_2ClO_5, N_4H_{12}, $2NO_5$ und $Pt_2Cl_2O_4$, N_4H_{12}, $2NO_5$.

Man hat die meisten dieser Chlorverbindungen auch in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen umgewandelt, z. B. $PtONH_3$, $PtON_2H_6$, PtO_2NH_3, oder wo dieses, wie z. B. bei der Combination $PtO_2N_2H_6$, bis jetzt nicht gelang, hat man doch wenigstens Sauerstoffsalze dieser Combinationen erhalten, z. B. $PtO_2N_2H_6$, NO_5 u. s. w.

Auch diese Combinationen von Platin und Ammoniak können, analog wie es bereits bei Kobalt und Palladium nachgewiesen wurde, entweder als Amin-Verbindungen, wenn Ammoniak als der zu Grunde liegende Typus, oder auch als Ammonium-Moleküle angesehen werden, in denen einzelne Wasserstoffäquivalente durch Platin oder Ammonium ersetzt sind.

Erstere Anschauungsweise ist insbesondere von Gerhard, letztere von Weltzien und etwas modificirt von Kolbe aufgestellt worden.

Nachstehend sollen beide Theorien einander gegenübergestellt werden.

Gerhard's		Weltzien's
salzsaures Platosamin: NH_2Pt, HCl	ist	Platinammoniumchlorür: $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}Cl$,
salzsaures Diplatosamin: N_2H_5Pt, HCl	ist	Ammoniumplatinammoniumchlorür: $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH_4\\Pt\end{matrix}\right\}Cl$,
zweifach salzsaures Platinamin: $NHpt_2$*), $2HCl$	ist	Platinammoniumchlorid: $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}Cl_2$,
zweifach salzsaures Diplatinamin: $N_2H_4pt_2$*), $2HCl$	ist	Ammoniumplatinammoniumchlorid: $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH_4\\Pt\end{matrix}\right\}Cl_2$.

*) Unter dem Zeichen pt versteht Gerhard ½ Aequiv. Platin und nimmt an,

Analytisches Verhalten der Platinverbindungen.

§. 721. 1. Das metallische Platin ist im cohärenten Zustande durch seine Schwere, seine Farbe, seinen Glanz und seine Weichheit, im porösen Zustande durch die graue oder schwarze Farbe, Glanzlosigkeit und die Fähigkeit, bei darauf strömendem Wasserstoff zu erglühen, in beiden Zuständen durch seine Unlöslichkeit in Salzsäure, in Salpetersäure und in kochender Schwefelsäure, und durch seine Löslichkeit in kochendem Königswasser leicht zu erkennen.

2. Das Platinchlorür ist dunkelgrün, in Wasser unlöslich, in Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe löslich. Die Lösung in Salzsäure gibt

a) mit Kalihydrat nur in concentrirtem Zustande eine braune Fällung von Oxydulhydrat.

b) Ammoniak bewirkt im Ueberschuss zugesetzt nach einiger Zeit einen grünen Niederschlag von $PtClNH_3$.

c) Jodkalium ruft im Anfang eine rothbraune Färbung hervor, nach einiger Zeit setzt sich schwarzes Platinjodür ab.

d) Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium bewirken im Anfang eine braune Färbung, nach einiger Zeit entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelplatin PtS. — Der Niederschlag ist in kochender Salpetersäure und in viel überschüssigem Schwefelammonium mit brauner Farbe löslich.

e) Unterschwefligsaures Natron bewirkt beim Erwärmen eine vollständige Ausfällung des Platins als Schwefelplatin. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und frei von Platin.

3. Platinchlorid ist roth, leicht in Wasser und in Weingeist löslich. Die Lösung ist im reinen Zustande rothgelb oder verdünnt hellgelb. In der concentrirten Lösung gibt:

a) Kalihydrat oder Salze des Kali's einen hellgelben, in grossem Ueberschuss des Kali's löslichen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

b) Natronhydrat wirkt nicht fällend.

c) Ammoniak oder Ammoniak-Salze geben einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, der in überschüssigem Ammoniak löslich ist.

d) Ferro- und Ferridcyankalium geben in verdünnten Lösungen keine Niederschläge, sondern nur etwas dunklere Färbung der Flüssigkeit.

e) Jodkalium färbt die Lösung braunroth und gibt nach einigem

---

dass dasselbe in Verbindungen die Rolle eines ganzen Aequivalentes gleich anderen Metallen spielen könne. Seine Aequiv.-Zahl ist dann = 54,4 und pl₂ ist = Pt: 98.9.

Stehen einen hellbraunen Niederschlag. Die braune Färbung verschwindet nicht durch Ueberschuss des Jodkaliums.

f) Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällen langsam das Platin als schwarzbraunes Schwefelplatin PtS, gemengt mit Schwefel, löslich in überschüssigem Schwefelammonium, in kochender Salpetersäure und in Königswasser. Durch Glühen geht das Schwefelplatin in metallisches Platin über.

g) Unterschwefligsaures Natron bewirkt in geringer Menge zugesetzt in der Kälte anfänglich keine Veränderung, beim Erwärmen aber Reduction des Chlorids zu Chlorür und damit schwarzbraune Färbung der Lösung; in grösserer Menge und insbesondere beim Erwärmen scheidet sich unter völliger Klärung der Flüssigkeit schwarzes Platinsulfür (PtS) ab.

h) Zinnchlorür bewirkt Reduction des Chlorids zu Chlorür, und damit braune Färbung der Flüssigkeit.

i) Metallisches Zink oder Kupfer schlägt das Platin metallisch, als schwarzes Pulver nieder.

k) Ohne Einwirkung auf die Platinchloridlösung sind: Schwefelsaures Eisenoxydul, Oxalsäure, kohlensaurer Baryt, Cyanquecksilber und ameisensaures Natron in der Kälte. Bei längerem Erwärmen scheidet sich nach Zusatz von ameisensaurem und kohlensaurem Natron das Platin vollständig als Metall, häufig spiegelglänzend aus.

l) Aus einer mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung des Platinchlorids wird durch Kochen mit Stärkezucker alles Platin metallisch ausgefällt.

m) Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt in Platinchlorid einen röthlichen Niederschlag, der beim Glühen reines Platin hinterlässt.

Die quantitative Bestimmung des Platins geschieht in der §. 722.
Regel nach vorausgegangener Fällung als Platinchlorid-Chlorammonium, oder als Schwefelplatin, oder auch, nach Reduction mittelst Zink, oder ameisensaurem Natron oder Zucker, durch Glühen des Niederschlags und Wiegen.

Bei der Fällung als Platinchlorid-Chlorammonium muss das Platin in alkoholischer Lösung sein und der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen werden, weil das Doppelsalz in Wasser nicht unlöslich ist. — Das Glühen des Niederschlags muss anfänglich gelinde und im bedeckten Tiegel geschehen, damit die Salmiakdämpfe nicht mechanisch einen Theil der Masse mit sich reissen.

Die Fällung als Schwefelplatin geschieht am besten mittelst unterschwefligsauren Natrons unter gelinder Erwärmung und allmähligem Zusatz des Natronsalzes, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Das

so gefällte Schwefelplatin bildet membranöse, leicht und schnell auswaschbare Stückchen. Auch hier muss beim Glühen und der dadurch stattfindenden Umwandlung in metallisches Platin der Tiegel anfänglich bedeckt werden.

Bei der Fällung durch Zink oder Zucker kocht man den Niederschlag nach dem Abfiltriren mit Salzsäure aus, glüht und wiegt ihn.

§. 723. Das Platin kann mittelst unterschwefligsauren Natrons nach von dem Verfasser angestellten Versuchen sehr genau maassanalytisch bestimmt werden. Die Zersetzung erfolgt in folgender Weise.



$$4\,PtCl_2 + 5\,NaO,\,S_2O_2 = 4\,PtS + 5\,NaO,\,SO_3 + SO_3 + 8\,HCl.$$

Bei der Ausführung dieser Methode bringt man die, am besten im stark verdünnten Zustande befindliche, von Salpetersäure durch Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser befreite, mit etwas Salzsäure versetzte Platinchlorid-Lösung in ein Glaskölbchen, erwärmt bis nahe zum Kochen und lässt allmählig die Lösung des unterschwefligsauren Salzes zufliessen. Das hellgelbe Chlorid färbt sich dabei zuerst tief dunkelbraun durch Bildung von Chlorür. Unter fortwährendem Erhitzen lässt man so lange vorsichtig die Salzlösung zufliessen, bis ein in einem Capillarröhrchen herausgenommener Tropfen anfängt wieder heller von Farbe zu werden, und bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit glänzende Häutchen bilden. Man ist nun dem Endpunkte nahe. Man erwärmt die Flüssigkeit bis nahe zum Kochen, wobei sich kein Geruch nach schwefliger Säure zeigen darf, lässt kurze Zeit stehen, und sieht, ob die Flüssigkeit sich klärt. Sollte dieselbe auch noch schwach gefärbt erscheinen, so ist das gleichgültig. Sobald man nämlich filtrirt, geht dieselbe, im Falle die Fällung vollendet ist, wasserklar und schnell durch das Filter, während sie sehr langsam hindurchläuft, im Falle noch Platinchlorür unzerlegt ist. — Die Berechnung gestaltet sich nach obiger Zersetzungsformel einfach dahin: 620 Gew.-Theile verbrauchtes unterschwefligsaures Natron entsprechen 395 Platin. Die geringste Spur von überschüssig zugesetztem Salz gibt sich beim Erwärmen durch den Geruch, oder durch ein in den Kolbenhals gehängtes, mit Stärkmehl und Jodsäure bestrichenes Papier zu erkennen. Dasselbe wird nämlich durch die entweichende schweflige Säure blau gefärbt in Folge der Bildung von Jodamylon. (Vergl. S. 178, d. 2.)

§. 724. Trennung des Platins von anderen Metallen. Da das Platin bei den gewöhnlichen Untersuchungen nicht vorkommt, so wird seine Trennung in der Regel nur bei der Analyse von Platinerzen nothwendig werden. In dieser Beziehung gelten aber die, bei den anderen mit ihm zusammen vorkommenden Metallen bereits besprochenen, auch für die Reindarstellung derselben gebräuchlichen Methoden.

Iridium, Ir = 99.

Das im Jahre 1803 von Tennant entdeckte Iridium findet sich §. 725.
in Gesellschaft des Platins und meistens mit diesem und dem Osmium verbunden. Das gediegene Iridium vom Ural krystallisirt in Rhomboedern von 84° 52′; es enthält meistens gegen 80 p. C. reines Iridium. Ausserdem findet es sich als Iridosmin ebenfalls in Rhomboedern mit einem Gehalte bis zu 50 p. C. Iridium. Endlich enthalten auch die Körner des gediegenen Platins, wie schon bei diesem gezeigt wurde, veränderliche Mengen von Iridium, und es findet sich in Brasilien ein Platiniridium mit etwa 28 p. C. Iridium-Gehalt.

Das Iridium bleibt bei der schon beschriebenen Verarbeitung der §. 726.
Platinerze theils als Osmium-Iridium, theils als Platiniridium, und als freies Iridium ungelöst zurück. Eine kleine Menge desselben löst sich aber mit in dem Königswasser auf, und wird in der bereits beim Platin beschriebenen Weise von diesem getrennt. Deville und Debray behandeln das Osmiumiridium zur Gewinnung von reinem Iridium mit einem Gemenge von Baryumhyperoxyd und salpetersaurem Baryt, haben jedoch das Genauere dieses Verfahrens zur Zeit noch nicht beschrieben. — Wie dasselbe aus den in Königswasser unlöslichen Platinrückständen als Chloriridium-Chlorkalium gewonnen werden kann, wurde bereits beim Rhodium angegeben. — Es ist daher hier nur noch hinzuzufügen, dass nach dem Verfahren von Wöhler der geschlämmte schwarze, in Königswasser unlösliche Platinrückstand, hauptsächlich Osmium-Iridium enthaltend, mit dem gleichen Volumen fein geriebenem Kochsalz gemengt, und in einer Glas- oder Porzellanröhre in gelindem Glühen erhalten, einem langsamen Strome nicht getrockneten Chlors ausgesetzt wird. Dabei entstehen Natriumiridiumchlorid und Natriumosmiumchlorid. Letzteres zerlegt sich aber mit der Feuchtigkeit des Chlorgases in flüchtige Osmiumsäure und Salzsäure. Erstere verdichtet sich in der abgekühlten, mit dem Glührohre in Verbindung stehenden Vorlage, während Salzsäure und unzersetztes Chlor weiter geleitet und in Weingeist aufgefangen werden.

Der Glührückstand im Rohre wird mit heissem Wasser ausgezogen und die dunkelrothgelbe Lösung mit concentrirter Salpetersäure gemischt der Destillation unterworfen. Dabei gehen die letzten Antheile von Osmium als Osmiumsäure in das Destillat über. Die rückständige Lösung wird nun noch warm mit Salmiak in concentrirter Lösung gemischt, der nach kurzem Stehen abgeschiedene, aus Iridiumsalmiak mit Spuren von Platinsalmiak bestehende Niederschlag abfiltrirt und mit salmiakhaltigem Wasser gewaschen.

Aus diesem platinhaltigen Iridiumsalmiak lässt sich das Iridium nach Wöhler durch Behandlung mit allmählig zugesetzter Cyankaliumlösung (wobei jedoch ein Ueberschuss des Cyankaliums zu vermeiden ist) und gelindes Digeriren ausziehen. Claus zieht jedoch die oben bei Platin schon angegebene Behandlung mit schwefliger Säure oder im Kleinen mit Schwefelwasserstoff vor, wobei Iridiumsesquichlorür nebst Iridiumchlorür sich bilden und in der Flüssigkeit lösen, während der Platinsalmiak ungelöst bleibt.

Aus dieser Iridiumsesquichlorür enthaltenden Lösung wird entweder durch einfaches Eindampfen und Glühen das Iridium metallisch gewonnen, oder durch Kochen mit Salpetersäure und dadurch bewirkte Ueberführung in Iridiumchlorid schwarzer Iridiumsalmiak gefällt, welcher beim Glühen das reine Iridium hinterlässt. — Auch die von der ersten Fällung des Iridiumsalmiaks abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Iridium als Sesquichlorür in Lösung. Es kann erhalten werden, wenn die Flüssigkeit mit krystallisirtem kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Tiegel schwach geglüht wird. Der Glührückstand wird mit Wasser ausgezogen, das unlöslich bleibende schwarze Pulver, bestehend aus Iridiumsesquioxydul mit Natron und Eisenoxyd, im Wasserstoffstrom erhitzt. Indem man jetzt mit Wasser, dann mit Salzsäure auskocht, werden Natron und Eisen gelöst, und das Iridium bleibt zurück. Sollte es noch etwas Platin enthalten, so kann dieses durch Digestion mit schwachem Königswasser ausgezogen werden.

§. 727. Das so rein erhaltene Iridium wird schliesslich stark gepresst und in einem Tiegel der heftigsten Weissglühhitze ausgesetzt. Es geht dabei ähnlich dem Platin in einen compacteren Zustand über und stellt eine grauliche, polirbare, sehr schwere, aber spröde und daher durch Stoss und Schlag zertrümmerbare Masse dar.

Das Iridium ist das am schwersten schmelzbare Metall unter allen mit dem Platin zusammen vorkommenden. Nach den Versuchen von Deville lassen sich kaum 10 Grmm. Iridium in derselben Zeit schmelzen, in welcher 100 bis 150 Grmm. Platin in Fluss kommen.

Das Iridium besitzt gleich dem Platin die Eigenschaft, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten und in Weingeist fortzuglühen

In hohem Grade besitzt diese Eigenschaften der durch ameisensaures Natron aus Iridiumsesquichlorür reducirte Iridiummohr.

Sowohl der Iridiummohr, als das durch Erhitzen des Iridiumchlorürs reducirte, sehr fein zertheilte Iridium lösen sich in Königswasser. Aber im geglühten oder geschmolzenen Zustande wird das reine Iridium weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure, noch von Schwefelsäure, ja selbst von kochendem Königswasser nicht angegriffen, wohl aber, wenn es mit grossen Mengen von Platin legirt ist.

Umgekehrt aber können grössere, mit dem Platin legirte Mengen von Iridium auch das Platin vor der Einwirkung des Königswassers schützen, und die Fabrikanten Desmontis und Chapuis in Paris verfertigen in neuerer Zeit aus einer solchen Legirung Tiegel, Schalen u. s. w., die der Einwirkung des Königswassers widerstehen.

Dagegen wird das Iridium, namentlich im fein zertheilten Zustande beim Schmelzen mit Alkalien und salpetersauren Salzen des Kali's, Natrons und Baryts, oder beim Schmelzen mit doppelt schwefelsauren Alkalien oxydirt, ohne gelöst zu werden. Durch Behandlung des feinzertheilten, schwach erhitzten Iridiums mit Chlorgas kann dasselbe, namentlich wenn es mit Kochsalz gemengt ist, in lösliches Chlorid oder Sesquichlorür verwandelt werden.

Das specifische Gewicht des reinen Iridiums ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Bunsen gibt es zu 15,9, Children zu 18,68 an. Das des platinhaltigen natürlich vorkommenden Iridiums ist 22,8, das des natürlich vorkommenden Iridosmiums 19—21,1.

Verbindungen des Iridiums mit Sauerstoff, Chlor u. s. w.

Das Iridium bildet 4 Oxyde:

a) Iridiumoxydul: IrO. Es scheidet sich beim Digeriren des Chlorürs mit Kalilauge als schwarzes, schweres, Kali enthaltendes Pulver aus. Es ist in Säuren unlöslich und kann durch dieselben von seinem Kaligehalte befreit werden. Das Hydrat ist graugrün, in Säuren und Alkalien leicht löslich. §. 728.

b) Iridiumsesquioxydul, Ir_2O_2, wird durch Glühen von 1 Theil Kaliumiridiumchlorid mit 2 Theilen kohlensaurem Kali als feines schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Auch beim Glühen des Metalls mit Salpeter bildet es sich. §. 729.

c) Iridiumoxyd, IrO_2, kann erhalten werden durch längeres Erhitzen des Iridiumchlorürs oder Sesquichlorids mit kaustischen Alkalien bei Zutritt der Luft. Es bildet ein indigblaues Pulver, löst sich namentlich als Hydrat in Salzsäure auf, damit eine anfänglich blau gefärbte, später in Grün und Roth übergehende Lösung bildend. §. 730.

d) Iridiumsäure, IrO_3, soll sich bei längerem Schmelzen des Iridiums mit salpetersaurem Kali bilden, und in Verbindung mit Kali als basisches Salz mit tief indigblauer Farbe in Wasser lösen, während ein schwarzes Pulver von krystallinischer Beschaffenheit (saures iridiumsaures Kali?) unlöslich bleibt. §. 731.

Mit dem Chlor bildet das Iridium 4 analoge Verbindungen.

a) Iridiumchlorür, $IrCl$; es soll sich beim Behandeln von schwach rothglühendem Iridium mit Chlorgas, oder beim starken Erhitzen des Chlorids bilden. Olivengrüne, in Wasser unlösliche, in kochen- §. 732.

der Salzsäure lösliche Verbindung, welche mit den Chloralkalimetallen grüne Lösungen bildet, aus denen jedoch keine Krystalle erhalten werden können.

§. 733. b) Iridiumsesquichlorür, Ir_2Cl_3, kann erhalten werden, wenn das mit Salpeter geglühte Iridium mit Wasser behandelt, dann das mit dem gebildeten Sesquioxyd verbunden bleibende Kali mit Salpetersäure ausgezogen und der Rückstand endlich in kochender Salzsäure gelöst wird. Man erhält eine dunkelbraune Lösung, welche beim Abdampfen eine schwarze, unkrystallisirbare Masse liefert.

Mit den Chloralkalimetallen bildet das Sesquichlorid krystallisirbare, olivengrüne, mit den entsprechenden Rhodiumsalzen isomorphe Doppelverbindungen, welche durch Kochen in Chlorid-Doppelverbindungen und Chlorür-Doppelverbindungen zerfallen. Sie entstehen aus den Chloriddoppelsalzen durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w.

§. 734. c) Iridiumchlorid, $IrCl_2$. Es bildet sich beim Auflösen und Kochen der sämmtlichen Oxyde und übrigen Chloride, so wie auch des mit Platin sich lösenden metallischen Iridiums, in Königswasser, oder bei schwachem Erhitzen des fein zertheilten, mit Kochsalz gemengten Metalls in Chlorgas. Die Auflösung des Iridiumchlorids ist von rothgelber Farbe und hinterlässt, bei mässiger Wärme verdampft, eine schwarze, an den Rändern roth durchscheinende Masse. Wird die Lösung dagegen gekocht, so verliert sie Chlor und es entsteht dunkelbraunes Sesquichlorid. Denselben Effect haben Alkohol, schweflige Säure und andere reducirende Stoffe.

Mit den Chlormetallen der Alkalien bildet das Iridiumchlorid leicht krystallisirbare, gewöhnlich schwarze Oktaeder bildende Doppelsalze, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, sich aber in kochendem Wasser lösen. Diese Chloriddoppelsalze werden durch überschüssiges freies Kali, unter Bildung von Iridiumsesquichlorür-Doppelsalz, zu einer braungrünen Flüssigkeit gelöst, die beim Erhitzen heller wird, sich rosenroth, dann violett färbt und endlich bei fortgesetztem Erwärmen unter Luftzutritt blaues Iridiumoxyd abscheidet. — Setzt man dagegen der kalischen Lösung des Sesquichlorürs Alkohol zu, so schlägt sich alles Iridium als Iridiummohr nieder.

§. 735. Mit dem Schwefel scheint das Iridium nur eine Verbindung, das Iridiumsulfür, IrS, zu bilden. Es schlägt sich langsam in braunen Flocken nieder, wenn Auflösungen des Iridiums mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, oder schneller, wenn dieselben mit unterschwefligsaurem Natron und etwas freier Säure versetzt und erwärmt werden. Der Niederschlag ist in Schwefelammonium bei Abwesenheit freier Säuren löslich.

Iridiumbasen.

Eine, dem grünen Platinsalz von Magnus entsprechend zusammengesetzte Iridium-Verbindung, $IrClNH_3$, erhielt Skoblikoff beim Umwandeln von Iridiumchlorid in Chlorür durch Erhitzen, Lösen des harzigen braunen Rückstandes in kohlensaurem Ammoniak, und Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure. — Es ist ein gelber, körniger, in kaltem und heissem Wasser unlöslicher Niederschlag. §. 736

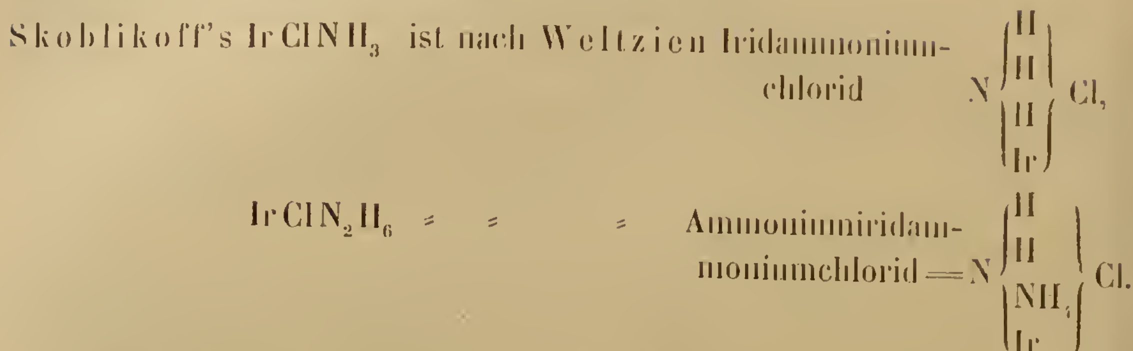
Durch Einwirkung von nicht zu viel concentrirter kochender Salpetersäure entsteht eine gelblich körnige Masse, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, gelbe, glänzende, blättrige Krystalle von der Zusammensetzung $IrClN_2H_6O, NO_5$ gibt. Diese Krystalle können in die entsprechende Schwefelsäure-Verbindung und in die entsprechende Chlorverbindung umgewandelt werden.

Wird die Verbindung $IrClNH_3$ mit Ammoniak unter Ersatz des verdunstenden Ammoniaks erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung zuerst unverändertes $IrClNH_3$, dann aber ein weisslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $IrClN_2H_6$ aus, der mit Alkalien in der Kälte keine Spur von Ammoniak entwickelt. Mit Schwefelsäure behandelt, liefert dieser weisse Niederschlag ein, in rhombischen Prismen krystallisirendes Salz, von der Zusammensetzung $IrON_2H_6, SO_3$; durch Zersetzung dieser schwefelsauren Verbindung mit salpetersaurem Baryt entsteht das in gelben Nadeln krystallisirende, beim Erhitzen schmelzende und sich dann plötzlich mit Flamme zersetzende Salz, $IrON_2H_6, NO_5$.

Wird ferner eine, mit starkem Ueberschuss von Ammoniak versetzte, verdünnte Lösung des Doppelsalzes von Iridiumsesquichlorür mit Ammoniak ($Ir_2Cl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,HO$) in einer mit der Lösung ganz angefüllten und wohlverschlossenen Flasche mehrere Wochen lang an einem warmen Orte digerirt, so geht die Farbe der Flüssigkeit aus Olivengrün in Rosenroth über. Man erhitzt jetzt die Flüssigkeit in einer flachen Schale so lange, als es ohne starke Bläuung (Bildung von IrO_2) möglich ist, neutralisirt endlich mit Salzsäure und dampft zur Trockne ab. Aus dem Rückstande zieht man mit kaltem Wasser Chlorammonium aus, löst dann den hell fleischfarbenen krystallinischen Rückstand mit siedendem Wasser und etwas Salzsäure und lässt erkalten. Es scheidet sich dabei, nur mit wenig Ir_2Cl_3 verunreinigt, ein krystallinischer, aus Ir_2Cl_3, N_5H_{15} bestehender Niederschlag aus, der im Stande ist, sich mit 3 Aequiv. von SO_3, NO_5, CO_2 u. s. w. zu verbinden (wobei die 3 Cl durch 3 O in der Verbindung ersetzt sind), und damit hell fleischfarbige, in Wasser lösliche krystallisirbare Salze zu bilden. (Claus.)

Diese letztere Basis entspricht mithin der, beim Rhodium bereits erwähnten Basis, von der Zusammensetzung Rh_2O_3, N_5H_{15}.

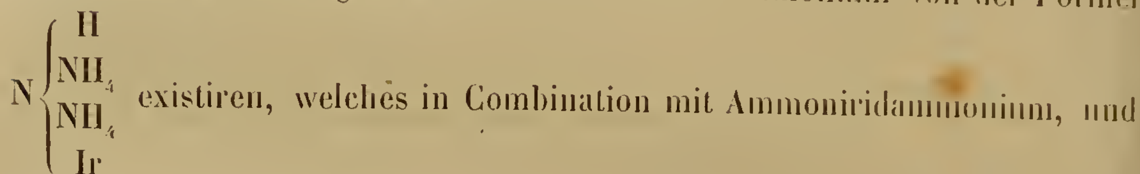
Auch für die Constitution dieser Iridiumbasen hat man die Ammoniummolekültheorie zur Erklärung genommen.



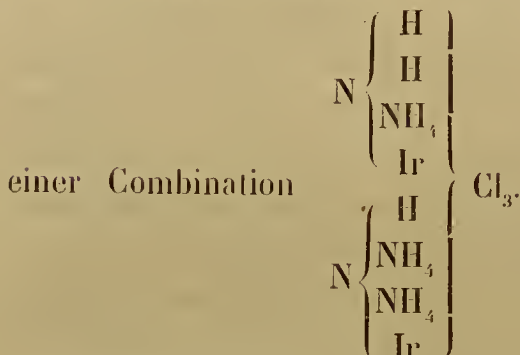
Skoblikoff's $IrClNH_3$ ist nach Weltzien Iridammoniumchlorid $N\begin{cases}H\\H\\H\\Ir\end{cases}Cl$,

$IrClN_2H_6$ " " " Ammoniumiridammoniumchlorid $= N\begin{cases}H\\H\\NH_4\\Ir\end{cases}Cl$.

Ausserdem soll nach der Annahme Weltzien's noch ein, bis jetzt noch nicht isolirt dargestelltes Biammoniumiridammonium von der Formel



$N\begin{cases}H\\NH_4\\NH_4\\Ir\end{cases}$ existiren, welches in Combination mit Ammoniridammonium, und mit 3 Aequiv. Sauerstoff und 3 Aequiv. Säure, oder mit 3 Aequiv. Chlor die Claus'schen Salze bilde, so zwar, dass also $Ir_2Cl_3N_5H_{15}$ gleich sei



einer Combination $\left.\begin{array}{l}N\begin{cases}H\\H\\NH_4\\Ir\end{cases}\\N\begin{cases}H\\NH_4\\NH_4\\Ir\end{cases}\end{array}\right\}Cl_3$.

Darnach hätten diese Salze des Iridiums eine ähnliche Constitution, wie die Roseokobaltiaksalze. (Vergl. S. 410.)

§. 737. Die analytische Nachweisung des Iridiums ist in dem bereits über dieses Metall Mitgetheilten grösstentheils schon enthalten. Gewöhnlich ist es nach der Auflösung, sowohl des fein zertheilten und legirten Metalls, als des durch Glühen gebildeten Sesquioxyduls mit Königswasser, als Chlorid anwesend, wird aber durch Eindampfen und Erhitzen zu Sesquichlorür. Während die Lösung des Chlorids dunkelroth ist, ist die des Sesquichlorürs olivengrün.

In der Lösung des Chlorids geben:

a) Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und unterschwefligsaures Natron anfänglich olivengrüne Färbung, dann, insbesondere beim Erwärmen, Abscheidung brauner Flocken von Schwefeliridium, unter Farbloswerden der Lösung. Das gefällte Schwefeliridium löst sich beim Digeriren mit Schwefelammonium auf.

b) Kalihydrat bewirkt zuerst Fällung von rothem Kaliumiridium-

chlorid. Dieses löst sich in überschüssigem Kali unter Bildung von Sesquichlorür mit olivengrüner Farbe. Beim Kochen entfärbt sich die Lösung, dann wird sie violettroth, und es fällt blaues Iridiumoxydhydrat nieder. — Setzt man aber der Lösung, so lange sie noch farblos ist, Alkohol zu, so schlägt sich Iridiummohr nieder.

c) Salmiak fällt aus der nicht zu verdünnten Iridiumchlorid-Lösung schwarzrothen Iridiumsalmiak, welcher durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure, oder mit wenig unterschwefligsaurem Natron und freier Salzsäure, unter Uebergang in Iridiumsesquichlorür-Chlorammonium, sich löst.

d) Salpetersaures Silberoxyd bildet einen blauen, unter rascher Entfärbung in Ir_2Cl_3, $3AgCl$, welches in Wasser und Säuren unlöslich ist, übergehenden Niederschlag.

e) Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen hellochergelben Niederschlag von Ir_2Cl_3, $3Hg_2Cl$.

Die quantitative Bestimmung des Iridiums geschieht am besten als Metall, indem man es durch unterschwefligsaures Natron als Sulfür fällt, abfiltrirt, auswäscht, trocknet und durch Glühen in Metall verwandelt. §. 738.

Die Trennung desselben von den übrigen mit ihm zusammen vorkommenden Metallen geht aus dem, bei denselben, und bei der Gewinnung des reinen Iridiums bereits Mitgetheilten grösstentheils zur Genüge hervor. — Es ist nur noch zu bemerken, dass, wenn man ein Gemenge von Platin- und Iridiumsalmiak hat, und dieses durch Glühen reducirt wurde, wobei man, um die Reduction zu befördern, bisweilen etwas reine krystallisirte Oxalsäure auflegt, durch Digestion mit verdünntem Königswasser fast nur Platin aufgelöst wird. — Ferner kann man nach Wöhler die Königswasser-Lösung des rohen Platinerzes im concentrirten Zustande mit dem doppelten Volumen Alkohol mengen und hierauf so lange mit einer warm gesättigten Lösung von Chlorkalium versetzen, als noch Fällung entsteht. Der Niederschlag, mit chlorkaliumhaltigem Alkohol ausgewaschen, besteht aus den Doppelchloriden des Platins und Iridiums mit Spuren von Rhodium und Palladium. In der abfiltrirten Lösung befinden sich Rhodium, Palladium, Eisen, Kupfer und etwas Iridium. Durch Eindampfen derselben zur Trockne, Digestion mit starkem Königswasser, Zumischung von Chlorkalium, Verdampfen zur Trockne und Behandeln mit Alkohol werden Eisen und Kupfer gelöst, während die Doppelchloride des Iridiums, Palladiums und Rhodiums ungelöst bleiben. Sie werden mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen und mit Wasser behandelt, wobei Iridiumsesquioxydul unlöslich bleibt, während Palladium und Rhodium sich lösen, und durch Cyanquecksilber aus der neutralisirten Lösung das Palladium, und nach Entfernung desselben, durch Kochen §. 739.

mit Salzsäure und Fällung mit kaustischem Kali das Rhodium als Oxydhydrat gefällt werden kann.

Der bei der ersten Fällung mit Chlorkalium und Alkohol erhaltene und ausgewaschene Niederschlag wird mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Natrons gemischt und in einem Porzellantiegel so lange erhitzt, bis er ganz schwarz geworden ist. Dabei wird das Platin reducirt, Iridium und Rhodium oxydirt. Man wäscht nun mit Wasser und zuletzt mit etwas Salzsäure aus, trocknet, glüht und bestimmt durch Wiegen das Gesammtgewicht derselben. Indem man nun mit doppelt schwefelsaurem Kali längere Zeit schmilzt und dann mit Wasser auszieht, entfernt man das Rhodium und die geringen Mengen von Palladium, die dann wie oben angegeben getrennt werden können.

Man hat nun noch schliesslich das Gemenge von Platin und Iridiumsesquioxydul zu trennen. Man zieht zuerst durch Digestion mit verdünntem Königswasser einen Theil des Platins aus und bestimmt das Platin für sich durch Fällung mit unterschwefligsaurem Natron, oder indem man die Lösung eindampft, Ammoniak zusetzt und durch Glühen das Platin reducirt.

Das rückständige platinhaltige Iridium wird mit concentrirtem Königswasser und Kochsalz behandelt, zur Trockne verdampft und das Natriumplatinchlorid mit Alkohol ausgezogen. Dabei bleibt das Iridiumsalz ungelöst. Es wird mit kochsalzhaltigem Wasser ausgewaschen und zuletzt durch Glühen in Wasserstoff reducirt. Das lösliche Natriumplatinchlorid enthält noch etwas Iridiumchlorid, von dem es durch nochmalige Behandlung mit kohlensaurem Natron wie oben getrennt wird. Das Platin wird schliesslich ebenfalls reducirt.

Gold, Au = 196,6.

§. 740. Vermöge seines Vorkommens im gediegenen Zustande und der Leichtigkeit der Gewinnung gehört das Gold mit zu den am längsten bekannten Metallen, und das Auffinden goldener Geräthe in den Gräbern der Celten und anderer alten Volksstämme sowohl der alten als neuen Welt deutet darauf hin, dass die Kenntniss der Verarbeitung desselben schon in den ältesten Zeiten der Culturgeschichte vorhanden gewesen sein muss.

Es findet sich als gediegen Gold krystallisirt (Stammform das Oktaeder), oder drahtförmig, blechartig u. s. w. aggregirt, meist mit Silber legirt; sehr selten als Schrifterz (Ag, AuT_2) in Siebenbürgen.

Ausserdem findet sich Gold in Verbindung mit Palladium, Platin, Rhodium, und endlich in kleinen Mengen in vielen Silber-, Blei-, Eisen- und Kupfererzen.

Die goldreichsten Länder sind: Australien, Californien, Südamerika, der Ural, Siebenbürgen, Ungarn. Die grössten Goldklumpen (69 bis 134 Pfund) wurden in Australien gefunden. Auch der Sand mancher Flüsse, z. B. des Rheins, namentlich oberhalb Strassburg, ist goldhaltig, und wird zur Ausbringung von Gold gewaschen, d. h. die leichteren Theile abgeschlämmt.

Da wo das Gold im gediegenen Zustande sich findet, wird es zuerst von den leichteren fremdartigen Stoffen durch Pochen und Schlämmen befreit, und im Falle es in zu kleinen Theilchen zugegen wäre, als dass diese mechanische Verarbeitung es rein zu liefern im Stande wäre, wird es aus dem so gewonnenen Schlich durch Behandlung mit metallischem Quecksilber amalgamirt. Dadurch lässt es sich von den dasselbe begleitenden Gesteinsarten trennen, und nach Abdestillirung des Quecksilbers rein erhalten. §. 741.

Aus den goldärmeren Erzen wird dasselbe durch Rösten, Schmelzen zu Rohstein, abermaliges Rösten und Zusammenschmelzen mit Blei gesammelt. Das gold- und meistens auch silberhaltige Werkblei wird dann in derselben Weise, wie es bereits beim Silber angegeben wurde, abgetrieben, und dadurch ein Gold und Silber enthaltender Regulus erhalten.

Da sowohl das gediegene, als auch das in den Erzen vorkommende Gold immer silberhaltig gewonnen wird, so ist es schliesslich die Aufgabe, diese beiden Metalle von einander zu scheiden.

Früher geschah dies öfter durch die Operation des Gusses und Flusses. Es wurde nämlich das silberhaltige Gold mit Schwefelantimon zusammengeschmolzen. Es bildete sich Antimongold, welches als schwerer Regulus sich am Boden des Tiegels sammelte, und Schwefelsilber, welches, als leichter, den oberen Theil der geschmolzenen Masse ausmachte. Beide Verbindungen, durch Guss isolirt, wurden geröstet und dadurch Antimon und Schwefel ausgetrieben.

Häufiger noch wandte und wendet man die sogenannte Quartscheidung an. Bei dieser Methode müssen wenigstens $^3/_4$ Silber auf 1 Gold anwesend sein. Wo dieses Verhältniss daher nicht von vornherein zugegen ist, sucht man dasselbe künstlich herzustellen, indem man noch so viel Silber zuschmilzt, bis die angegebene Mischung hergestellt ist. Behandelt man jetzt mit reiner Salpetersäure (Scheidewasser), so löst sich nur das Silber, während das Gold als braunes Pulver zurückbleibt.

Waltet dagegen das Gold bedeutend vor gegen Silber, so löst man

mit Königswasser, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt, das Gold als Chlorid sich löst. Aus dieser Lösung kann es durch Eisenvitriol gefällt werden.

Endlich ist noch die bereits beim Silber beschriebene Affinirungsmethode zu nennen. Goldhaltiges Silber mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, gibt schwefelsaures Silberoxyd, was in Wasser löslich ist, während das Gold als braunes Pulver ungelöst bleibt. Auch diese Methode ist, wie die Quartscheidung, mehr geeignet für Verhältnisse, wo die Menge des Silbers die des Goldes überwiegt.

Das nach einer dieser Methoden erhaltene feinpulverige Gold wird in Graphittiegeln mit Borax oder Salpeter zum Regulus geschmolzen.

§. 742. Das zu Luxusgegenständen, Münzen u. s. w. verarbeitete Gold ist stets legirt, und zwar entweder mit Kupfer oder mit Silber, bisweilen mit beiden. Diese Zusammensetzung wird ähnlich wie beim Silber nach der Mark, d. h. 16 Loth, ausgedrückt, und es wird dabei die Mark in 24 Karate, der Karat in 12 Grän eingetheilt.

Man nennt 21karätiges Gold solches, welches in der Mark 21 Karate Gold und 3 Karate Silber oder Kupfer oder beide zusammen enthält u. s. w. Das Ducatengold ist $23\frac{1}{2}$—$23\frac{2}{3}$karätig. Um die Legirung selbst genauer zu bezeichnen, nennt man die mit Kupfer die rothe Karatirung, die mit Silber die weisse und die mit beiden die gemischte.

In Frankreich und Belgien drückt man analog wie beim Silber die Bezeichnung des Goldgehaltes einer Legirung durch Bruchtheile von 1000 aus, z. B. die 20-Francsstücke sind $^{900}/_{1000}$, d. h. sie haben auf 1000 Gewichtstheile 900 Theile Gold. — Auch bei dem Golde bestehen bestimmte Vorschriften für die Zusammensetzung der zu verarbeitenden Legirungen, z. B. in Deutschland wird meistens 14karätiges oder zu ordinären Dingen 6 karätiges Gold verarbeitet; in Frankreich und Belgien ist No. 1 = $^{920}/_{1000}$, No. 2 = $^{840}/_{1000}$ und No. 3 = $^{750}/_{1000}$ u. s. w. Ganz geringe Legirungen werden auf der Oberfläche noch einmal mit Feingold überzogen.

Die Prüfung des Goldgehaltes geschieht von den Goldarbeitern gewöhnlich in analoger Weise, wie die des Silbers, indem sie nämlich mit dem dargebotenen Golde einen Strich auf den Probirstein machen. Dieser Strich wird dann mit verdünntem Königswasser begossen und aus dem Verschwinden oder Stehenbleiben ein Schluss auf den Gehalt gemacht. Diese Probe ist jedoch sehr unzuverlässig.

Die zuverlässigeren Proben werden bei dem analytischen Verhalten angegeben werden.

§. 743. Zur Darstellung des chemisch reinen Goldes löst man eine der Legirungen desselben, am besten Ducatengold, in Königswasser auf, ver-

dampft die Lösung bis zur Syrupconsistenz, indem man schliesslich noch etwas Salzsäure zufügt, um alle noch unzersetzte Salpetersäure zu zerstören, löst den Rückstand in reinem Wasser und filtrirt das unlösliche Chlorsilber ab. Man versetzt die filtrirte wässrige Lösung zuerst mit etwas verdünnter Schwefelsäure, um etwa vorhandenes Blei auszufällen, und alsdann mit einer Auflösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydul im Ueberschuss. Alles Gold schlägt sich dabei metallisch als feines, braunschwarzes Pulver nieder. Nachdem man die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen und einigemal mit Wasser ausgewaschen hat, kocht man mit Salzsäure, um etwaige Reste des Eisens zu entfernen, filtrirt und wäscht gut aus.



$$Au\,Cl_3 + 6\,Fe\,O,\,SO_3 = Au + 2\,(Fe_2\,O_3,\,3\,SO_3) + Fe_2\,Cl_3.$$

Auch durch Kochen mit Antimonchlorürlösung lässt es sich als Metall fällen: $2\,Au\,Cl_3 + 3\,Sb\,Cl_3 = 2\,Au + 3\,Sb\,Cl_5$; ferner durch Oxalsäure, arsenige Säure, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron u. s. w.

Will man das reducirte Gold als zusammenhängenden Regulus haben, so schmilzt man es mit Borax oder Salpeter.

Das reine Gold ist im compacten Zustande von sehr charakteristisch gelber Farbe und von starkem Metallglanz; fein zertheilt ist es braun. Unlegirt ist es ziemlich weich, aber sehr geschmeidig und dehnbar, so dass aus einem Gran ein 500 Fuss langer Golddraht gezogen werden kann. Ebenso kann es zu der feinsten Folie ausgeschlagen werden ($^1/_{20000}$ Linie dick), so dass es dann mit grüner Farbe durchscheinend wird. Die Krystallform des Goldes ist das reguläre Oktaeder. Sein spec. Gewicht ist im geschmolzenen Zustande 19,34; im feinzertheilten Zustande, z. B. durch Oxalsäure oder Eisenvitriol gefällt, 19,49 bis 20,72 (H. Rose). Bei einer Temperatur von etwa 1100° des Luftthermometers schmilzt das Gold, wobei es grün erscheint. Bei noch höheren Temperaturgraden, z. B. des Knallgasgebläses oder des galvanischen Stromes, entwickelt es merkliche Dämpfe. Gleich dem Platin hat auch das Gold im feinzertheilten Zustande die Fähigkeit, in Wasserstoff glühend zu werden, jedoch erst bei einer Temperatur von + 50° C. Ferner besitzt es gleich dem feinzertheilten Platin die Eigenschaft, durch Druck und Reibung Zusammenhang und damit Metallglanz zu bekommen. §. 744.

Das Gold bleibt an der Luft bei allen Temperaturgraden unverändert. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure greifen es in keiner Weise an; dagegen wird es in geringer Menge aufgelöst von Chlorwasser, von Jodwasserstoffsäure, und reichlich und leicht von Königswasser, so wie von jeder Mischung, die freies Chlor zu entwickeln im Stande ist. Schmelzender Salpeter oder freie Alkalien oxydiren nur höchst unbedeutende Mengen desselben.

Freier Schwefel, Selen, Kohle und Silicium verbinden sich bei keiner Temperatur direct mit dem Golde. Auch Schwefelwasserstoff ist für sich ohne Einwirkung auf Gold, indem er durch dasselbe nicht zersetzt wird. Dagegen wird das Gold durch die alkalischen Mehrfachschwefelmetalle sowohl auf nassem als trocknem Wege geschwefelt und gelöst.

Phosphor und Arsenik können sich direct, namentlich bei erhöhter Temperatur, mit dem Gold verbinden. Beide machen das Gold sehr spröde.

Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

Man kennt 2 Verbindungen desselben mit Sauerstoff, in denen sich der Sauerstoffgehalt gegenseitig wie 1 : 3 verhält. Je nachdem nun für das Gold die Aequivalentzahl 196,6 oder 98,3 angenommen wird, erhalten diese beiden Oxyde die Formeln AuO und AuO_3 oder Au_2O und Au_2O_3. Erstere Annahme ist die jetzt gebräuchlichere.

§. 745. 1. Goldoxydul, $AuO = \begin{array}{r} 96{,}09\ Au \\ 3{,}91\ O \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Man erhält das Goldoxydul als violettes Pulver, wenn Goldchlorür mit verdünntem Aetzkali behandelt, oder wenn eine neutrale Goldchloridlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt und gekocht wird. Es ist unlöslich in Wasser, wird durch die stärksten Sauerstoffsäuren nicht angegriffen, von Salzsäure aber unter Bildung von Goldchlorid und unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt. Bei 250° C. verliert es seinen Sauerstoff und wird zu Metall.

§. 746. 2. Goldoxyd, $AuO_3 = \begin{array}{r} 89{,}12\ Au \\ 10{,}88\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, auch Goldsäure genannt.

Man digerirt eine Auflösung von Goldchlorid so lange mit Magnesia oder Zinkoxyd, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Aus der zurückbleibenden unlöslichen Verbindung von Magnesia oder Zinkoxyd mit dem Goldoxyd zieht man durch Digeriren mit Salpetersäure die Magnesia u. s. w. aus, wobei gelbes Goldoxydhydrat (AuO_3, 10 HO) unlöslich zurückbleibt. — Oder man neutralisirt eine Auflösung von Goldchlorid so genau als möglich mit kohlensaurem Natron und kocht eine Zeit lang. Der grösste Theil des Goldes scheidet sich als braunes Oxydhydrat von der Formel AuO_3, 8 HO ab. Der Rest des Gelöstbleibenden kann durch abermalige Neutralisation mit kohlensaurem Natron, Zusatz von wenig Essigsäure und Kochen gefällt werden; er fällt hellgelb, von der Zusammensetzung AuO_3, 10 HO. — Das Goldoxyd wird sowohl durch das Sonnenlicht als durch höhere Temperatur (+ 250°) und durch viele organische Stoffe zersetzt.

Das Goldoxyd scheint mit den Sauerstoffsäuren keine Salze bilden zu können. In ganz concentrirter Salpetersäure löst es sich zwar vollständig auf, allein nach dem Verdunsten der Salpetersäure bleibt das Goldoxyd als solches wieder zurück. Dagegen verbindet sich das Goldoxyd leicht mit den Basen, und bildet mit ihnen die sogenannten goldsauren Salze, von welchen nur die der Alkalien in Wasser löslich sind.

Das goldsaure Kali kann durch vorsichtiges Eindampfen, zuletzt im Vacuum, sogar krystallisirt erhalten werden.

An diese Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff reihen sich noch an:

3. Das Knallgold, welches man von der Zusammensetzung $Au\,O_3$, §. 747. $2\,NH_3$, HO erhält, wenn Goldoxyd mit überschüssigem kaustischem Ammoniak digerirt wird. Es ist von grauer Farbe, und detonirt durch Stoss, Reibung, oft auch von selbst ziemlich heftig.

Ein anderes, weniger heftig detonirendes Präparat erhält man durch Digestion von Goldchlorid mit kaustischem Ammoniak. Es ist gelb und enthält nebst den Elementen des vorigen Präparates auch noch Chlor. (Vielleicht als Oxychlorid des Goldes?)

4. Der Cassius'sche Goldpurpur. Diese von Cassius in §. 748. Leyden im Jahre 1683 entdeckte Combination ist trotz der vielfachen darüber angestellten Versuche bezüglich ihrer Constitution noch nicht gehörig erkannt. Zu seiner Darstellung existiren eine Masse Vorschriften. Gewöhnlich erhält man ihn durch Zusammenmischen von verdünntem Goldchlorid mit einer Mischung von Zinnchlorür und Zinnchlorid. Nach den relativen Mengen der auf einander wirkenden Stoffe werden natürlich verschiedene Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen erzeugt. Die in ihm enthaltenen Elemente Zinn, Gold, Sauerstoff und Wasserstoff können sowohl auf goldsaures Zinnoxyd, als auch auf zinnsaures Goldoxyd, und endlich auch auf ein Gemenge von Zinnoxyd und metallischem Gold mit Wasser hinweisen; endlich können auch Zinnsäure, Zinnoxydul und Goldoxydul mit Wasser darin sein. Angewendet wird der Goldpurpur hauptsächlich in der Glas- und Porzellanmalerei und zur Bereitung des Rubinglases.

Verbindungen des Goldes mit Chlor, Jod u. s. w.

1. Goldchlorür, $AuCl = \begin{array}{r} 84{,}94\ Au \\ 15{,}06\ Cl \\ \hline 100{,}00. \end{array}$ §. 749.

Das Goldchlorür entsteht als blassgelbe, in Wasser unlösliche, bei höherer Temperatur oder durch Erhitzen mit Wasser in metallisches Gold und Chlor sich zersetzende Verbindung, wenn Goldchlorid unter fortwährendem Umrühren bis auf 230° erhitzt wird.



§. 750. 2. Goldchlorid, $AuCl_3$ =

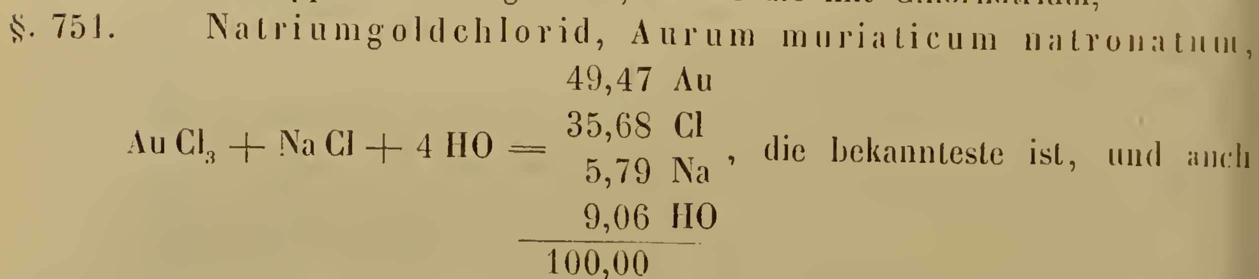
$$\begin{array}{rl} 64,89 & Au \\ 35,11 & Cl \\ \hline 100,00. & \end{array}$$

Das wasserfreie Goldchlorid entsteht durch Erhitzen von Blattgold in Chlorgas, oder durch Abdampfen des in Königswasser gelösten und mit überschüssiger Salzsäure abgedampften Goldes, bis dasselbe eine dunkel rubinrothe, krystallinische, zerfliessliche Masse geworden ist. — Setzt man das Eindampfen nicht so lange fort, bis alle vorhandene Salzsäure ausgetrieben ist, so krystallisiren aus der concentrirten Lösung gelbe vierseitige Säulen, welche eine Verbindung von Goldchlorid mit Salzsäure sind. — Die Auflösung des Goldchlorids in Wasser ist rothgelb, die des salzsäurehaltigen Chlorids rein gelb. Die gelbe Farbe ist selbst bei sehr starker Verdünnung noch deutlich wahrnehmbar.

Die Lösung des Goldchlorids färbt die Haut und viele andere organische Stoffe rothbraun. Sie zersetzt sich unter Abscheidung von metallischem Gold durch sehr viele leicht oxydirbare anorganische und organische Stoffe; ebenso auch durch das Sonnenlicht.

Das Goldchlorid geht mit den Chlormetallen der Alkalien krystallisirbare Doppelverbindungen ein, wovon die mit Chlornatrium,

§. 751. Natriumgoldchlorid, Aurum muriaticum natronatum,



$$AuCl_3 + NaCl + 4\,HO = \begin{array}{rl} 49,47 & Au \\ 35,68 & Cl \\ 5,79 & Na \\ 9,06 & HO \\ \hline 100,00 & \end{array}$$

, die bekannteste ist, und auch die Form darbietet, in welcher das Gold bisweilen als Arzneimittel in Anwendung kommt.

Zur Darstellung dieses, auch den unpassenden Namen Auro-Natrium chloratum, ferner Murias Auri et Sodae u. s. w. führenden Präparates wird in der Regel 1 Drachme reines oder Ducatengold bei gelinder Wärme in einem Gemisch von 3 Drachmen Salzsäure und einer Drachme Salpetersäure gelöst und die erhaltene Lösung im Wasserbade zur starken Syrupdicke abgedampft, so dass sie beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man löst hierauf diesen Rückstand in einer Unze destillirten Wassers, filtrirt, setzt 100 Gran Kochsalz und noch eine Unze destillirten Wassers zu, dampft zur Trockne ein und verwahrt das gelbe, an der Luft feucht werdende Pulver in einem gut schliessenden Glasgefäss.

Von den übrigen Verbindungen des Goldes sind noch zu nennen:

§. 752. Goldjodür, AuJ. Es fällt als citronengelbes Pulver nieder, wenn eine Auflösung von Goldchlorid mit Jodkalium versetzt wird. 2 Aequiv. Jod werden dabei frei und können von dem Jodür durch gelindes Erwärmen abdestillirt werden. Ein Ueberschuss von Jodkalium muss bei der Fällung vermieden werden.

§. 753. Goldsulfür, AuS. Man erhält es rein, wenn eine Auflösung von

2 Aequiv. Goldchlorid mit 3 Aequiv. einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron zusammenkommt.



$$2\,AuCl_3 + 3\,S_2O_2 + 6\,HO = 2\,AuS + 4\,SO_3 + 6\,HCl.$$

Es ist ein schwarzbrauner, nur in Königswasser löslicher Niederschlag, der beim Glühen schnell und leicht seinen Schwefel verliert und metallischglänzendes Gold hinterlässt.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn in eine warme Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoff geleitet wird.



$$2\,AuCl_3 + 3\,HS + 3\,HO = 2\,AuS + 6\,HCl + SO_3.$$

Wird dagegen durch eine kalte Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoff geleitet, so soll Goldsulfid niederfallen. §. 754.



$$AuCl_3 + 3\,HS = AuS_3 + 3\,HCl.$$

Der in diesem Falle entstehende braunschwarze Niederschlag verwandelt sich unter der Flüssigkeit allmählig in metallisches Gold und Schwefelsäure; er löst sich in gelbem Schwefelammonium oder Schwefelkalium völlig auf; jedoch nur theilweise und unter Abscheidung von metallischem Gold in freiem Aetzkali.

Phosphorgold. Legt man in Goldchlorid eine Stange Phosphor, §. 755. so wird die Lösung bald farblos und auf dem Phosphor hat sich ein dünnes Häutchen von metallischem Gold abgelagert. Bleiben beide längere Zeit unter Wasser liegen, so wird das Gold allmählig schwarz durch Bildung von Phosphorgold. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn Phosphorwasserstoff durch Goldchloridlösung geleitet wird.

Verbindungen des Goldes mit anderen Metallen.

Schon durch verhältnissmässig sehr geringe Mengen von Wismuth, §. 756. Blei, Zink, Antimon, Zinn u. s. w. verliert das Gold seine Farbe und Ductilität. Von den Verbindungen des Goldes mit Silber und Kupfer war bereits oben (S. 570) die Rede.

Die Verbindung des Goldes mit Quecksilber, Goldamalgam, ist krystallisirbar, bildet weisse Prismen, die ziemlich leicht schmelzen. Das Goldamalgam dient zur sogenannten Feuervergoldung, wobei die vorher geglühten und mit verdünnter Schwefelsäure gebeitzten Objecte mittelst eines, in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und dann in das Amalgam getauchten Bürstchens von Messingdraht eingerieben werden. Durch Erhitzen über einem Ofen mit gut ziehendem Kamin wird das Quecksilber abdestillirt, während das Gold, allseitig die ganze Oberfläche überziehend, zurückbleibt. Die betreffenden Gegenstände werden hierauf noch mit Essig gewaschen, und da, wo sie glänzen sollen, polirt. Diese ganze Procedur ist wegen der Entwicklung von dampfförmigem Quecksilber nur mit grosser Vorsicht und bei guter Ventilation zu unternehmen.

Ausser der Feuervergoldung sind noch in Anwendung: a) die mecha nische Ueberkleidung anderer Stoffe mit einer Goldhülle mittelst Blatt gold, oder Aufreiben von Goldzunder (in Goldchlorid getauchter un dann verbrannter Leinwand) mittelst eines mit Salzwasser befeuchteten Korkes; b) die nasse Vergoldung; die zu vergoldenden Gegenständ werden in eine siedendheisse Lösung von Goldchlorid und kohlensauren oder phosphorsaurem Natron getaucht. Eisen und Stahl müssen vorhe mit einer Kupferschicht überzogen werden; c) die galvanische Vergoldung mit einer Auflösung von Cyangold in Cyankalium, welche durch Mischen von 1 Liter Wasser, 100 Grammen Cyankalium und dem aus 7 Grammen Feingold durch Auflösen in Königswasser und Abdampfen erhaltenen Rückstand bereitet wird. Als Anode wendet man, um die Lösung stets auf gleichem Concentrationsgrade zu erhalten, ein Goldblech an.

Analytische Nachweisung, Bestimmung und Trennung des Goldes.

§. 757. 1. Das metallische Gold ist sowohl in seinem natürlichen Vorkommen, als auch im verarbeiteten Zustande, so lange es nicht mit anderen Metallen in einer Weise legirt ist, dass seine Farbe und seine übrigen Eigenschaften wesentlich modificirt sind, leicht zu erkennen. Seine röthlich-gelbe Farbe, sein Glanz, seine Weichheit und schwierige Schmelzbarkeit, seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Säuren mit Ausnahme des Königswassers, die Unveränderlichkeit beim Glühen an der Luft, sind hinreichend es zu erkennen. Sollte es als braunes, präcipitirtes Gold gegeben sein, so dient neben der Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Säuren und Lösung in Königswasser noch der Umstand zur Erkennung, dass es mit dem Polirstahl, oder selbst mit dem Pistill einer Reibschale gerieben, Goldglanz annimmt.

2. Das Goldoxyd ist braun und als Hydrat braungelb; beide sind in Salzsäure löslich, in Salpetersäure fast unlöslich.

Das Goldchlorid ist wasserfrei roth, wasserhaltig gelb; beide zerfliessen an der Luft. Ihre Lösungen in Wasser sind bis zur stärksten Verdünnung noch deutlich gelb gefärbt.

3. Die Auflösung des Goldes in Königswasser verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

a) Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen und sauren Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelgold als schwarzbraunen, in gelbem Schwefelammonium und Schwefelkalium, so wie in Königswasser löslichen Niederschlag. Aus kochenden Lösungen fällt metallisches Gold nieder. (Vergl. oben S. 575.)

b) Schwefelammonium verhält sich in sauren Lösungen ebenso.

c) Unterschwefligsaures Natron in geringer Menge zugesetzt,

bewirkt in kalten sauren Goldlösungen zuerst eine tief schwarzbraune Färbung; später schlägt sich namentlich bei gelindem Erwärmen reines Goldsulfür (AuS) in schwarzbraunen Flocken nieder. Wird dagegen eine kochende Lösung von Goldchlorid mit unterschwefligsaurem Natron in geringer Menge versetzt, so schlägt sich reines metallisches Gold nieder.



$$4\,AuCl_3 + 3\,S_2O_2 + 12\,HO = 4\,Au + 6\,SO_3 + 12\,HCl.$$

d) Kohlensaures Natron fällt beim Erwärmen einen Theil des Goldes als gelbbraunes Goldoxydhydrat.

e) Zinnchlorür mit etwas Zinnchlorid gemischt, gibt auch in sehr stark verdünnten Goldlösungen noch eine purpurrothe Färbung und einen ebenso gefärbten Niederschlag. Frisch gefällt ist der Niederschlag in Ammoniak mit purpurrother Farbe löslich; in Salzsäure ist er unlöslich.

f) Eisenoxydulsalze, Oxalsäure, arsenige Säure, schweflige Säure, Phosphor und phosphorige Säure, Gallustinctur u. s. w. fällen sämmtlich metallisches Gold. Der Niederschlag ist hellröthlich-braun, so lange er suspendirt ist, wird beim Absetzen dunkelbraun und nimmt beim Reiben Goldglanz an.

Die quantitative Gewichtsbestimmung des Goldes geschieht §. 758.
stets in der Form des metallischen Goldes. Es wird zu diesem Behufe aus der, von freiem Königswasser oder freier Salpetersäure durch Abdampfen bis zur Syrupdicke, dann Wiederlösen in salzsäurehaltigem Wasser möglichst befreiten Flüssigkeit, entweder durch Eisenvitriollösung, oder durch Oxalsäure, oder durch unterschwefligsaures Natron heiss gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure digerirt, filtrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Maassanalytisch lässt sich nach den Versuchen des Verfassers §. 759.
das Gold bestimmen:

a) durch unterschwefligsaures Natron als metallisches Gold.

Man erwärmt die von Salpetersäure und Königswasser vollkommen freie, stark verdünnte Goldlösung bis nahe zum Sieden und lässt nun Tropfen für Tropfen die Salzlösung zufliessen. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs tief braun, bald aber klärt sie sich und es scheidet sich alles Gold braun, metallisch ab. Die Ausfällung ist beendet, wenn die Flüssigkeit wasserklar geworden ist und ein neues Tröpfchen des unterschwefligsauren Natrons keine Färbung mehr darin bewirkt.



$$4\,AuCl_3 + 3\,NaO,\,S_2O_2 + 12\,HO = 4\,Au + 3\,(NaO,\,2\,SO_3) + 12\,HCl.$$

Die Berechnung ist demnach:

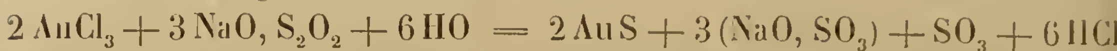
(3 Aequiv. NaO, S_2O_2) (4 Aequiv. Au)

372 : 786,4 = verbrauchtes NaO, S_2O_2 : x.

b) Durch unterschwefligsaures Natron als Schwefelgold.

In diesem Falle wird die Flüssigkeit anfänglich ohne zu erwärmen mit unterschwefligsaurem Natron titrirt. Wenn dieselbe eine tiefbraune

Farbe angenommen hat, fängt man an, gelinde zu erwärmen und dah fortwährend unterschwefligsaures Natron hinzufliessen zu lassen, so lang ein Tropfen der Goldlösung auf Jodkaliumstärkmehlpapier noch blau Färbung bewirkt. Erst wenn diese undeutlich wird, erwärmt man etwa stärker. Sollte sich die Flüssigkeit noch nicht völlig entfärbt haben, s lässt man noch einige Tröpfchen der Salzlösung zufliessen, bis alles ge bildete Schwefelgold sich vollständig abgeschieden hat und die Flüssig keit wasserklar geworden ist.



$$2\,AuCl_3 + 3\,NaO, S_2O_2 + 6\,HO = 2\,AuS + 3\,(NaO, SO_3) + SO_3 + 6\,HC$$

c) Durch Titrirung mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Am moniak und Abscheidung als metallisches Gold.

Die möglichst von Salpetersäure befreite Goldlösung wird mit de Lösung obigen Salzes unter Umrühren und gelindem Erwärmen so lang versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit auf einen Porzellantellerchen mit Ferridcyankalium-Lösung zusammengebracht ein bläulich-grüne Färbung erzeugt, d. h. bis ein geringer Ueberschuss vo Eisenoxydulsalz in der Lösung sich befindet. Diese Methode gibt seh genaue Resultate, da die Reaction des Ferridcyankaliums auf Eisenoxydu äusserst empfindlich ist. Die Zersetzung erfolgt nach der bereits obe (S. 571) angegebenen Gleichung.

216 Gewichtstheile Eisenoxydul in dem Salze entsprechen 196,(Gewichtstheilen Gold.

§. 760. Die Trennung des Goldes von den aufgelösten Metallsalzen de Gruppen I—IV kann in salzsaurer Lösung sowohl durch Schwefel wasserstoff, als auch durch unterschwefligsaures Natron, und endlich auch durch schwefelsaures Eisenoxydul geschehen. Durch letzteres Reagens kann auch die etwa nöthige Trennung des Goldes von Arsen, wenn beide in salzsaurer Lösung sind, erfolgen.

Von den Metallsalzen der V. Gruppe, und zwar:

a) Vom Kadmium, Wismuth und Kupfer kann es durch sein Verhalten zu unterschwefligsaurem Natron oder zu Oxalsäure getrennt werden, da jene Metalle bei Anwesenheit von hinreichender Menge freier Salzsäure nicht gefällt werden.

b) Vom Blei, mit welchem es wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorbleies nur in geringer Menge zusammen sein kann, trennt man es, indem das Blei durch verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen und aus dem Filtrate das Gold durch unterschwefligsaures Natron oder schwefel- saures Eisenoxydul gefällt und mit Salzsäure ausgekocht wird.

c) Vom Quecksilber kann man es entweder durch Glühen des Amalgams, oder, wenn beide in Lösung waren, durch Glühen des zur Trockne gebrachten Rückstandes, oder in einer, Salzsäure im Ueber- schuss enthaltenden Lösung, durch schwefelsaures Eisenoxydul trennen.

Mit Silber kann das Gold nicht wohl in Lösung zusammen vorkommen, da ersteres in Königswasser nicht löslich ist, sondern bei der Behandlung mit dieser Flüssigkeit zu unlöslichem Chlorsilber wird.

d) Die Trennung vom Silber kommt daher hauptsächlich bei der Auflösung der Legirungen beider Metalle vor, und es ist hierbei Folgendes zu beachten:

α) Die Trennung beider Metalle durch Salpetersäure (Quartscheidung) oder concentrirte Schwefelsäure gelingt nur dann, wenn die Menge des Silbers die des Goldes beträchtlich übersteigt, d. h. mindestens 63 p. C. Silber auf 37 p. C. Gold kommen; oder wenn neben dem Silber noch ein anderes, in Salpetersäure leicht lösliches Metall zugegen ist. Nie aber ist sie eine absolut vollständige, indem das unlöslich bleibende Gold stets noch etwa 3 p. C. Silber zurückhält, und von diesem erst durch Schmelzen mit doppelt schwefelsaurem Natron befreit werden kann (Pettenkofer). Man kann daher bei wissenschaftlichen Untersuchungen zur Trennung kleiner Mengen Gold von Silber gleich von vornherein die Behandlung durch Schmelzen mit doppelt schwefelsaurem Natron vornehmen.

Wo aber die Auflösung durch Salpetersäure vorgenommen werden soll, während der Silbergehalt kleiner ist, als obigem Minimum entspricht, da schmilzt man die Silbergoldlegirung noch mit einer entsprechenden Menge Blei oder Silber, oder Silber und Blei zusammen, und treibt das überflüssige Blei im letzteren Falle entweder auf der Kapelle ab, oder löst es nebst dem Silber in Salpetersäure auf. Das Gold bleibt dabei ungelöst und kann zur Abscheidung der letzten Antheile von Silber noch in Königswasser gelöst werden.

β) Die Trennung von Gold und Silber durch Königswasser ist nur dann ausführbar, wenn die Goldmenge mindestens 85 p. C. beträgt. Ist dieselbe geringer und die Silbermenge daher grösser als 15—20 p. C., so gelingt die Trennung deshalb nur unvollkommen, weil das sich bildende Chlorsilber die weitere Einwirkung des Königswassers mechanisch verhindert.

Bei allen diesen Analysen der Goldlegirungen muss die zur Untersuchung genommene Probe zu einem möglichst dünnen Bleche ausgewalzt werden.

Die Trennung des Goldes vom Platin kann durch Fällung des Goldes mit Eisenoxydulsalzen, oder des Platins mit Salmiaklösung vorgenommen werden.

Von den übrigen Platinmetallen wird die Trennung des Goldes nur höchst selten vorkommen. Durch schwaches Königswasser kann es vom Platin und Iridium, durch Schmelzen mit Salpeter vom Osmium und Ruthenium, durch Zusatz von Cyanquecksilber zur Königswasserlösung vom Palladium getrennt werden.

Zinn, Sn = 58,8. (Nach neueren Bestimmungen von Dumas 59,0.)

§. 761. Obschon sich das Zinn gewöhnlich nicht gediegen in der Natur vorfindet, so ist es doch so leicht aus seinen Erzen reducirbar, dass man dasselbe schon in frühesten Zeiten darstellen und zu verschiedenen Metalllegirungen verwenden konnte.

Die Zinnerze finden sich zwar nicht sehr verbreitet in der Natur vor, allein da, wo sie vorkommen, sind sie in der Regel sehr reichlich zugegen. Die Hauptfundorte sind: Cornwall in England, mit etwa 100,000 Ctrn. jährlicher Ausbeute; die indischen Halbinseln und Inseln: Malakka, Sumatra und Banka, mit etwa 25,000 Ctrn., das sächsische und böhmische Erzgebirge, mit etwa 4000 Ctrn., und endlich Siam, China, Mexiko und Brasilien.

Fast stets findet sich das Zinn als sogenannter Zinnstein (SnO_2), bisweilen auch als Zinnkies, eine sehr zusammengesetzte Verbindung aus Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelzinn. Berzelius fand Spuren von Zinn im Saidschützer Mineralwasser und in einigen Meteorsteinen.

§. 762. Das zur Zinngewinnung dienende Erz ist der Zinnstein, welcher entweder in Gängen oder Stockwerken des Urgebirges, oder secundär in Lagern, bedeckt von Thon, im sogenannten Seifengebirge sich vorfindet. Letzteres Vorkommen liefert wegen der Reinheit des Zinnsteins auch das reinste Metall. Das Erz wird einfach mit Kohle geschmolzen, wobei es desoxydirt wird, leicht schmilzt und sich im unteren Theile des Schachtofens als Metall ansammelt.

Da, wo der Zinnstein auf seiner ursprünglichen Lagerstätte im Urgebirge bergmännisch gewonnen wird, sind ihm gewöhnlich fremdartige metallische Stoffe, wie Arsenkies, Schwefelkies, Bleiglanz u. s. w., beigemengt.

In diesen Fällen wird das Erz durch Rösten, Pochen und Schlämmen von den flüchtigen und specifisch leichteren Nebenbestandtheilen möglichst zu befreien gesucht, und hierauf in Schacht- oder Flammöfen, mit Zusatz von Kohle und schlackebildenden Zuschlägen niedergeschmolzen. Das so erhaltene Zinn wird nun einem nochmaligen aussaigernden Umschmelzen auf offenen Herden oder in Flammöfen bei mässig hoher Temperatur unterworfen, wobei das reinere Zinn zuerst schmilzt, und von den schwerer schmelzbaren Legirungen mit Kupfer, Blei u. s. w. getrennt wird. (Blockzinn, Kornzinn.)

Das im Handel vorkommende Zinn ist, mit Ausnahme des Malakka-

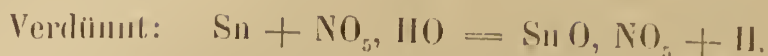
Banka- und des englischen Blockzinns, in der Regel noch mit Blei, Kupfer und selbst Arsenik verunreinigt. Beim Auflösen in Salzsäure bleiben diese zurück, Arsenik entweicht theilweise als Arsenwasserstoff. Das Zollpfund kostet etwa ½ Gulden oder 8½ Sgr.

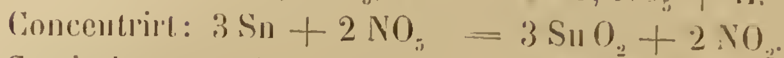
Um chemisch reines Zinn zu gewinnen, wird Zinnoxyd (siehe unten §. 766) dargestellt, und dieses mit schwarzem Fluss (verkohltem Weinstein) im Kohlentiegel reducirt.

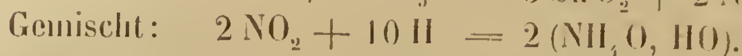
Das reine Zinn ist fast silberweiss, von starkem Metallglanz, sehr dehnbar (Stanniol), aber schwer und nur beim Erwärmen zu Draht ausziehbar, der wegen der krystallinischen Beschaffenheit des Metalles wenig Zusammenhangsfähigkeit besitzt. Es ist sehr weich und gibt beim Biegen, wobei es sich erwärmt, ein eigenthümliches Geräusch (Zinnschrei), was von der Reibung der Krystalllamellen desselben bedingt wird. Es lässt sich sowohl durch Schmelzen und Ausgiessen eines Theils des Tiegelinhaltes nach erstarrter Decke, als auch durch galvanische Zerlegung einer Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure, wobei der positive Pol in eine Zinnplatte endigt, krystallisirt erhalten. Doch sind die Krystalle nie regelmässig ausgebildet. Sie gehören dem quadratischen System an und sind meistens nadel- oder säulenförmig. Die krystallinische Structur des geschmolzenen und langsam erkalteten Zinns wird deutlich sichtbar, wenn man die Oberfläche desselben mit einer Säure ätzt (Moiré métallique). §. 763.

Das spec. Gewicht des langsam erkalteten Zinns ist nach Deville 7,373; des in kaltes Wasser gegossenen 7,239. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 228 und 232°. Es ist als Metall nicht flüchtig, verbrennt aber, bis zum Weissglühen erhitzt, unter Kochen bei Zutritt der Luft mit weissem Licht zu Zinnoxyd. Bei mässiger Erhitzung bedeckt sich das Zinn mit einem grauen Ueberzug, aus Oxyd und Oxydul bestehend, welcher den Namen Zinnasche führt. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Metall an der Luft keine Veränderung. Auch kaltes und kochendes Wasser sind ohne bemerkbare Einwirkung auf dasselbe. Dagegen oxydirt sich glühendes Zinn in Wasserdämpfen unter Freiwerden des Wasserstoffs. Es zersetzt ferner, namentlich beim Kochen, die Salzsäure unter Bildung von Zinnchlorür. Ebenso, jedoch langsamer, wirkt verdünnte Schwefelsäure auf Zinn ein: es entsteht schwefelsaures Zinnoxydul und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Dagegen wird es von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure sehr energisch in schwefelsaures Zinnoxydul verwandelt. Von Salpetersäure wird das Zinn nur in geringer Menge gelöst, wenn sie sehr verdünnt ist, von concentrirter Salpetersäure aber unter Entwicklung von Stickoxydgas in Zinnoxyd umgewandelt. Ist die Salpetersäure stark verdünnt, so tritt keine Gasentwicklung ein, indem gleichzeitig Wasser zersetzt wird und

aus den Elementen des Stickoxyds und des Wasserstoffes Ammoniak entsteht.


Verdünnt: $Sn + NO_5, HO = SnO, NO_5 + H.$


Concentrirt: $3\,Sn + 2\,NO_5 = 3\,SnO_2 + 2\,NO_2.$


Gemischt: $2\,NO_2 + 10\,H = 2\,(NH_4O, HO).$

Im ersten Hydrat der Salpetersäure wird das metallische Zinn gar nicht verändert; sowie aber etwas Wasser hinzukommt, beginnt die Zersetzung mit grosser Vehemenz.

Am leichtesten löst sich das Zinn in Königswasser, unter Bildung von Zinnchlorid.

Concentrirte Lösungen der kaustischen Alkalien lösen das Zinn unter Bildung von zinnsaurem Kali und unter Entwicklung von Wasserstoff ebenfalls auf. Organische Säuren lösen nur unter Mitwirkung der Luft geringe Mengen desselben.

Das reine Zinn ist unter dem Namen Stannum raspatum s. Limatura Stanni noch bisweilen officinell.

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

1. Zinnoxydul, SnO,
2. Zinnoxyd, SnO_2.

§. 764. 1. Das Zinnoxydul, Stannum oxydulatum, SnO = 87,87 Sn / 12,13 O / 100,00.

Man erhält das Oxydul wasserfrei, wenn man das durch Zersetzung von Zinnchlorür mit kohlensaurem Natron sich bildende und niederfallende Hydrat mit einer zur Auflösung desselben unzureichenden Menge von Kalilauge kocht und damit eindampft; oder wenn man nach Böttger 4 Theile trocknes Zinnchlorür mit 7 Theilen kohlensaurem Natron schmilzt und den Rückstand mit kochendem Wasser auszieht; oder wenn nach Liebig oxalsaures Zinnoxydul bei Luftabschluss erhitzt wird.

Es bildet entweder schwarze Krystalle oder eine blauschwarze krystallinische Masse, die beim Erhitzen an der Luft erglimmt, wie angezündeter Schwamm fortbrennt und dabei in Zinnoxyd übergeht. Das Zinnoxydul ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, löslich in Säuren. Man hat auch eine rothe Modification durch Kochen von Zinnchlorür mit Ammoniak im Ueberschuss, oder durch Digestion von Zinnoxydulhydrat mit essigsaurem Zinnoxydul bei + 56° dargestellt.

Das Zinnoxydulhydrat SnO, HO erhält man durch Fällen des Chlorürs mit kohlensauren Alkalien als weissen, nach und nach in Oxydhydrat übergehenden Niederschlag. Ist in Säuren leicht löslich.

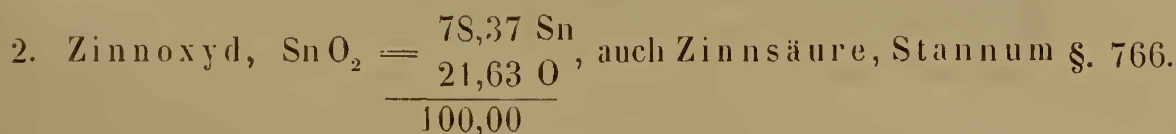
Zinnoxydul-Salze.

Dieselben sind farblos oder schwach gelblich, gehen durch Einwirkung der Luft und anderer, Sauerstoff leicht abgebender Stoffe in Zinnoxydsalze über, während sie kräftig reducirend wirken, und z. B. Eisenoxydsalze in Oxydulsalze umwandeln, manche Metalle sogar als solche fällen u. s. w. Das bekannteste dieser Salze ist: §. 765.

Das schwefelsaure Zinnoxydul SnO, SO_3. Es entsteht entweder durch Kochen von Zinn mit concentrirter, oder durch Abdampfen von Zinnchlorür oder Zinnoxydulhydrat mit verdünnter Schwefelsäure unter der Glocke über Schwefelsäure. Es löst sich ohne Zersetzung in kaltem Wasser, geht aber beim Kochen der Lösung in basisches Salz über. Das neutrale Salz bildet nadelförmige Krystalle oder krystallinische Blättchen, die beim Glühen reines Zinnoxyd hinterlassen. Es bildet mit den schwefelsauren Alkalien krystallisirbare lösliche Doppelsalze.

Das salpetersaure Zinnoxydul SnO, NO_5 ist nur in Auflösung bekannt, indem es sich beim Concentriren zersetzt. Man erhält es, wie schon oben gesagt wurde, neben salpetersaurem Ammoniak beim Auflösen von Zinn in verdünnter Salpetersäure, oder besser noch beim Auflösen des Zinnoxydulhydrats in verdünnter Säure.

Die übrigen Oxydulsalze sind noch wenig untersucht.



2. Zinnoxyd, $SnO_2 = \frac{78{,}37\ Sn}{\underline{21{,}63\ O}\atop 100{,}00}$, auch Zinnsäure, Stannum oxydatum und Acidum stannicum genannt. §. 766.

Das Zinnoxyd ist ein sogenannter amphoterer Körper, d. h. es kann analog wie die Thonerde und einige andere Stoffe bald als Basis, bald als Säure, und zwar in letzterer Hinsicht in 2 Modificationen, auftreten, die man daher auch durch die Namen Zinnsäure und Metazinnsäure oder die Bezeichnung a-Zinnoxyd und b-Zinnoxyd zu unterscheiden suchte.

Das a-Zinnoxyd oder die Zinnsäure wird als Hydrat erhalten, §. 767. wenn Zinnchlorid mit Wasser vermischt und mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron gefällt wird. Es hat die Zusammensetzung SnO_2, HO, und löst sich in Salzsäure leicht und vollkommen auf. Es ist ferner löslich in Salpetersäure und in Schwefelsäure, scheidet sich aber aus diesen Lösungen beim Kochen gallertartig ab. Auch in überschüssigen kaustischen oder kohlensauren Alkalien ist das a-Zinnoxyd löslich und wird aus diesen alkalischen Auflösungen durch Säuren gefällt. Sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch bei längerem Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, geht es in das b-Zinnoxyd oder die Metazinnsäure über.

Das a-Zinnoxydhydrat ist ein weisser gallertartiger Niederschlag, der nach dem Trocknen glasglänzend ist, sich etwas in Wasser löst und saure Reaction zeigt.

§. 768. Das b-Zinnoxyd oder die Metazinnsäure entsteht entweder aus dem vorigen, namentlich durch Trocknen bei + 140°, oder am einfachsten durch Behandlung von Zinn mit mässig concentrirter Salpetersäure und Auswaschen des entstandenen weissen Pulvers mit Wasser. Seine Zusammensetzung wird zu $Sn_5O_{10} + 10HO$ angenommen, wonach es also mit dem vorigen polymer ist. Es röthet ebenfalls, wenn es auch ganz frei von anhängender Säure ist, Lacmus, trocknet bei + 55° zu farblosen Stücken von muschligem Bruch aus, während es bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet weiss und seidenglänzend ist. Mit Salzsäure zusammengebracht, löst es sich nicht; kocht man es aber eine Zeit lang damit und giesst den Ueberschuss der Säure ab, so löst es sich auf Zusatz von Wasser auf. Kocht man diese wässrig salzsaure Lösung, so scheidet sich in Salzsäure unlösliches Metazinnsäurehydrat wieder ab, während sich aus einer stark mit Wasser verdünnten Lösung von Zinnchlorid das a-Zinnoxydhydrat, in Salzsäure löslich, abscheidet. — In der salzsauren Lösung der Metazinnsäure bewirkt verdünnte Schwefelsäure alsbald einen starken weissen Niederschlag selbst bei Ueberschuss von Salzsäure, während in der salzsauren Lösung der a-Zinnsäure, nur bei starker Verdünnung mit Wasser, durch Schwefelsäure Fällung entsteht. Bei der Metazinnsäure verhindert Weinsäure-Zusatz die Fällung durch Ammoniak nicht, während dieses bei der a-Zinnsäure der Fall ist. — In der salzsauren Lösung der a-Zinnsäure bewirkt kohlensaures Kali einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst; in der salzsauren Lösung der Metazinnsäure entsteht durch kohlensaures Kali ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss desselben nicht löst. Bei der Destillation mit Salzsäure oder Schwefelsäure geht das a-Zinnoxyd als Zinnchlorid leicht, das b-Zinnoxyd fast gar nicht über, während die Salzsäure und Schwefelsäure allein überdestilliren.

Durch Glühen gehen die beiden vorgenannten Hydrate in das gewöhnliche Zinnoxyd über, welches, gleichgültig ob aus a- oder b-Zinnsäure entstanden, in Säuren unlöslich ist, und nur durch Schmelzen mit Aetzkali, wobei es zu in Wasser löslichem a-zinnsaurem Kali wird, aufgeschlossen werden kann. Aus der Lösung fällen Säuren die a-Zinnsäure. Es ist ein gelblich-weisses, beim Erhitzen vorübergehend bräunlich werdendes Pulver, welches durch Glühen mit überschüssigem Salmiak vollständig als Zinnchlorid verflüchtigt werden kann. Mit Cyankalium gibt dasselbe beim Schmelzen metallisches Zinn.

Zinnoxydsalze.

Diese sind noch sehr wenig untersucht, da sie nicht leicht im krystallisirten Zustande erhalten werden können und sich auch in Auflösung wahrscheinlich durch allmählige Umwandlung in b-Zinnoxyd ziemlich leicht zersetzen. Beim Kochen ihrer verdünnten wässrigen Lösungen scheidet sich Oxydhydrat aus. §. 769.

Nur das salpetersaure Zinnoxyd, $SnO_2, 2NO_5$, kann durch Auflösen des a-Zinnoxydhydrats in Salpetersäure und ruhiges Stehenlassen der concentrirten oder im Vacuum zu concentrirenden Lösung in seideglänzenden Schuppen erhalten werden. Die Auflösung lässt schon bei $+ 50°$ fast alles Oxyd als Hydrat in gallertartigem Zustande niederfallen.

Das schwefelsaure Zinnoxyd durch Auflösen von a-Zinnoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure oder durch Kochen von Zinn mit überschüssigem Vitriolöl dargestellt, soll nach Berzelius in wässriger Lösung durch Kochen nicht zersetzt werden.

Das kieselsaure Zinnoxyd ist der Hauptbestandtheil des weissen Email.

Zinnsaure Salze.

Sie sind im Allgemeinen nach der Formel MO, SnO_2 zusammengesetzt, und theils löslich und krystallisirbar, z. B. die der Alkalien, theils unlöslich in Wasser. §. 770.

Man kennt hauptsächlich:

1. Das zinnsaure Kali, $KaO, SnO_2 + 4HO$, ein weisses, in Wasser ziemlich leicht lösliches, in schiefen rhombischen Säulen krystallisirendes Salz, von ätzendem, alkalischem Geschmack. Aus der wässrigen Lösung wird es sowohl durch Weingeist, als auch durch andere lösliche Salze, z. B. selbst durch andere Salze des Kali's, gefällt. Durch Glühen verliert es sein Wasser, ohne aber dabei zersetzt zu werden. Es löst sich nach dem Glühen unter Wärmeentwicklung wieder in Wasser auf. (Unterschied von den metazinnsauren Salzen.)

Man stellt das zinnsaure Kali durch Schmelzen von Zinnoxyd oder von einem der beiden Hydrate mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali im Silbertiegel dar. Man löst den Rückstand in wenig Wasser und verdampft im Vacuum.

2. Zinnsaures Natron, $NaO, SnO_2 + 4HO$, wird in analoger Weise wie das vorige erhalten, oder auch im Grossen, wo es in der Färberei Anwendung findet, durch Schmelzen von Zinn, oder selbst dem natürlich vorkommenden Zinnstein mit salpetersaurem Natron. Es krystallisirt in hexagonalen Tafeln, und ist leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. Zinnsaures Zinnoxyd, SnO, SnO_2, auch Zinnsesquioxyd genannt und Sn_2O_3 bezeichnet, fällt als gelblich-weisse, gallertartige Substanz nieder, wenn Zinnchlorür, mit Eisenoxydhydrat gemischt, erwärmt wird.

Metazinnsaure Salze.

§. 771. Sie entstehen durch Auflösen von Metazinnsäurehydrat (b-Zinnoxyd) in wässrigen Alkalien und sind stets wasserhaltig. Durch Glühen gehen sie in gewöhnliche zinnsaure Salze über. Aus ihren wässrigen Lösungen fällen Säuren das unveränderte Metazinnsäurehydrat.

1. Metazinnsaures Kali, $KaO, Sn_5O_{10} + 4 HO$.

Zu seiner Darstellung löst man Metazinnsäurehydrat in kalter Aetzkaliflüssigkeit, und schlägt es aus dieser durch Hineinlegen fester Stücke von Aetzkali nieder. Gekocht darf die Flüssigkeit nicht werden, indem sich sonst ein Theil der Metazinnsäure in gewöhnliche Zinnsäure umwandelt. Der entstehende weisse körnige Niederschlag wird auf porösen Thonplatten getrocknet, wodurch er zu einer harzigen, durchscheinenden, in Wasser wieder vollständig löslichen Masse wird. Krystallisirt konnte die Verbindung bis jetzt nicht erhalten werden.

2. Metazinnsaures Natron, $NaO, Sn_5O_{10} + 4 HO$, wird in analoger Weise wie das Kalisalz erhalten, scheidet sich aber wegen seiner Schwerlöslichkeit noch viel leichter aus, als dieses. Es ist weiss, krystallinisch körnig, und zersetzt sich schon bei sehr geringer Temperaturerhöhung, und zwar trocken bei + 60°, gelöst beim Kochen, in Metazinnsäure und freies Natron.

3. Metazinnsaures Zinnoxydul, $SnO, Sn_5O_{10} + 4 HO$, nennt Fremy die beim Zusammenkommen von Metazinnsäure mit Zinnchlorür unter starkem Sauerwerden der Flüssigkeit sich bildende gelbe, in Wasser unlösliche Verbindung.

Verbindungen des Zinns mit Chlor, Jod, Schwefel u. s. w.

§. 772. 1. Zinnchlorür, $SnCl = \frac{62{,}05\ Sn}{37{,}95\ Cl} \over 100{,}00$, Stannum muriaticum oxydulatum, einfach Chlorzinn.

Wasserfrei erhält man dasselbe, wenn man über erwärmtes, fein geraspeltes Zinn trocknes salzsaures Gas leitet, oder wenn man ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Quecksilberchlorid und metallischem Zinn der Destillation unterwirft.



$$Sn + HCl = SnCl + H.$$



$$Sn + HgCl = SnCl + Hg.$$

Das wasserfreie Zinnchlorür bildet, in die Vorlage überdestillirend.

eine farblose, durchscheinende, krystallinische, fettglänzende Masse, die bei 250° zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt.

Beim Rothglühen kommt dieselbe ins Kochen und destillirt dann über, zersetzt sich jedoch dabei theilweise in Chlorid und Metall.

Wasserhaltiges Zinnchlorür, Zinnsalz, erhält man, wenn Zinn mit kochender Salzsäure behandelt wird. Im Grossen geschieht es am besten in kupfernen Schalen, wobei das Kupfer, so lange Zinn ungelöst ist, durchaus nicht angegriffen wird. Die Lösung erfolgt namentlich schnell, wenn das granulirte Zinn mit Salzsäure kalt übergossen, dann die Salzsäure abgegossen, das Zinn einige Zeit noch feucht der Luft ausgesetzt und nun neuerdings mit Salzsäure behandelt wird. Im Kleinen löst man Zinnspähne in kochender Salzsäure, indem man ein Stückchen Platin oder ein Tröpfchen Platinchlorid dazu gibt, wodurch die Auflösung sehr befördert wird. Die erhaltene Lösung wird unter Einlegen von etwas metallischem Zinn zur Krystallisation abgedampft.

Das wasserhaltige Zinnchlorür bildet grosse, fettglänzende, monoklinometrische Säulen von der Zusammensetzung $SnCl + 2 HO$. Es besitzt einen widrigen Metallgeschmack und löst sich in wenig Wasser vollkommen auf, während es durch einen Ueberschuss von Wasser in weisses, schwer lösliches, basisches Salz, sogenanntes Oxychlorür, von der Zusammensetzung $SnCl + SnO + HO$ zerlegt wird. Zusatz von etwas Salzsäure, Salmiak oder Weinsäure begünstigt die vollständige Auflösung ohne Zersetzung.

Die Auflösung des Zinnchlorürs ist ein kräftiges Reductionsmittel für viele anorganische und selbst auch organische Stoffe. Quecksilberchlorid wird dadurch zu Chlorür und selbst zu Metall; Goldchlorid, Platinchlorid, Chromsäure u. s. w. werden theilweise reducirt. Es findet deshalb das Zinnchlorür vielfache Anwendung in der Titriranalyse, wobei nur das Missliche das ist, dass die Auflösung desselben sich durch Oxydation an der Luft fortwährend verändert, daher sehr häufig die Titrirflüssigkeit frisch bestimmt werden muss. Etwas dauerhafter ist das Doppelsalz desselben mit Salmiak, welches durch Auflösen von 1 Theil Salmiak und 2 Th. Zinnsalz in salzsäurehaltigem Wasser und Abdampfen zur Krystallisation in grossen, schiefen, rhombischen Säulen erhalten werden kann, die $SnCl, NH_4Cl + HO$ sind.

Man hat das Zinnchlorür auch als äusserliches Arzneimittel zum Aetzen empfohlen, doch hat seine Anwendung eben so wenig Eingang gefunden, wie der abenteuerliche Vorschlag von Poumet, es als Antidot bei Sublimatvergiftungen zu verabreichen.

Ausserdem wird es in der Färberei als Beizmittel unter dem Namen Zinnsalz vielfach angewendet.

§. 773. 2. Zinnchlorid, $SnCl_2 = \begin{array}{r} 44{,}98\ Sn \\ 55{,}02\ Cl \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, Stannum muriaticum oxydatum, zweifach Chlorzinn, Zinnbutter, Stannum bichloratum, Spiritus fumans Libavii.

Das wasserfreie Zinnchlorid entsteht beim Verbrennen von Zinn oder Zinnchlorür in überschüssigem Chlorgas, oder durch Destillation von 1 Theil Zinnspähnen mit 4 Theilen Sublimat, oder von einem aus 4 Theilen Zinnspähnen und 1 Theil Quecksilber bereiteten Amalgam mit 20 Theilen Quecksilberchlorid. Die Erwärmung darf im Anfange nur äusserst langsam vorgenommen werden, indem sonst ein Theil des Retorteninhaltes in die Vorlage geschleudert wird. — Auch durch Destillation von concentrirter wässriger Zinnchloridlösung mit concentrirter Schwefelsäure, oder von schwefelsaurem Zinnoxyd mit Kochsalz erhält man Zinnchlorid.



$$Sn + 2\,HgCl = SnCl_2 + 2\,Hg.$$



$$SnO_2,\ 2\,SO_3 + 2\,NaCl = SnCl_2 + 2\,NaO,\ SO_3.$$

Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine farblose, wasserhelle, an der Luft, durch Bildung von basisch salzsaurem Zinnoxyd, stark rauchende Flüssigkeit. Bei + 120° siedet es und destillirt bei Abwesenheit von Wasser unverändert über. An feuchter Luft zieht es rasch Wasser an und verdickt sich damit zu einer krystallinischen Masse von der Formel $SnCl_2 + 3\,HO$; ein anderes Hydrat hat die Formel $SnCl_2 + 5\,HO$. Mit metallischem Zinn oder mit Quecksilber in Berührung gibt es die Hälfte seines Chlors an diese ab und bildet Zinnchlorür oder Calomel. Das wasserhaltige lösliche Zinnchlorid wird gewöhnlich durch Auflösen von Zinn in Königswasser mit grossem Ueberschuss von Salzsäure, und Eindampfen dargestellt.

Das Zinnchlorid kann sich mit Ammoniak, Phosphorwasserstoff, zweifach Chlorschwefel, Phosphorsuperchlorid, zweifach Schwefelzinn und auch mit den Chlormetallen der Alkalien verbinden. Unter letzteren Doppelverbindungen ist das Zinnchlorid-Chlorammonium, $NH_4Cl + SnCl_2$, auch Pinksalz genannt, durch seine technische Verwendung in der Färberei eine der bekanntesten. Man erhält es leicht durch Abdampfen der Auflösung von 40 Th. Zinn in Königswasser mit 35 Th. Salmiak und Umkrystallisiren des gewonnenen Rückstandes aus heissem Wasser. Eine concentrirte Lösung dieses Salzes zersetzt sich nicht beim Kochen; die verdünnte thut es, indem sich Zinnsäurehydrat abscheidet. Es bildet oktaedrische Krystalle.

Ebenso verhalten sich Zinnchlorid-Chlorkalium und Zinnchlorid-Chlornatrium.

Das Zinnchlorid wird gleich dem Pinksalz hauptsächlich als Beizmittel in der Färberei angewendet.

3. Zinnjodür, SnJ, hat Wöhler in der Form glänzend gelbrother Prismen durch länger dauernde Einwirkung von kochender concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Stanniol entstehen sehen. Man kann es auch durch Vermischen von nicht zu verdünnter Zinnchlorürlösung mit Jodkalium erhalten. §. 774.

4. Zinnsulfür, SnS, wird entweder durch Fällen des gelösten Zinnchlorürs mit Schwefelwasserstoff als Hydrat erhalten, wobei es einen braunen Niederschlag bildet; oder durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel, Pulverisiren des Gemenges und nochmaliges Schmelzen mit Schwefel, wobei es eine blaugraue, metallglänzende, spröde Masse darstellt. Es löst sich in kochender Salzsäure; ferner in Schwefelalkalimetallen, wenn dieselben als mehrfach Schwefelmetalle auf dasselbe wirken. §. 775.

5. Zinnsulfid, SnS_2, wird aus Zinnchlorid oder Zinnoxydsalzen durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff als gelber, in Wasser unlöslicher, in freien Alkalien, in concentrirter heisser Salzsäure und in alkalischen Schwefelmetallen leicht löslicher, wasserhaltiger Niederschlag erhalten. Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert es Wasser und bei weiterem Erhitzen auch Schwefel. Bei Zutritt der Luft geröstet, entweicht schweflige Säure und es bleibt Zinnoxyd zurück. §. 776.

Das auf trocknem Wege erhaltene wasserfreie Zinnsulfid ist unter dem Namen Musivgold, Aurum mosaïcum, bekannt, und wird technisch vielfach zu falschen Vergoldungen verwendet. Man erhält es, wenn in einem Tiegel 12 Theile Zinn mit 6 Theilen Quecksilber zum Amalgam geschmolzen, dieses mit 7 Theilen Schwefelblumen und 6 Theilen Salmiak fein zerrieben und das Gemenge bis zum Verflüchtigen alles Salmiaks und Quecksilbers in einem Glaskolben, zuletzt bis zum Rothglühen, erhitzt wird.

Das Zinnsulfid findet sich theils sublimirt, theils auf dem Boden des Gefässes. Auch durch Erhitzen von 2 Theilen Zinnoxydul mit 1 Theil Schwefel; oder von 10 Theilen Zinnsulfür mit 5 Theilen Schwefel und 4 Theilen Salmiak kann man das Musivgold darstellen.

Das auf trocknem Wege dargestellte Zinnsulfid bildet eine lockere, aus zarten Schuppen oder aus 6seitigen Blättchen bestehende goldgelbe Masse von ziemlichem Glanze. Es fühlt sich fettig an, färbt stark ab, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, geht beim Erhitzen an der Luft in Zinnoxyd und schweflige Säure über, löst sich nicht in kochender Salzsäure, wird von Salpetersäure kaum angegriffen, dagegen wird es von kochendem Königswasser oder kochenden Aetzalkalien gelöst. — Mit den Schwefelmetallen der Alkalien bildet das Zinnsulfid Schwefelsalze, von denen manche krystallisirt erhalten werden können, z. B. $NaS, SnS_2 + 7\,HO$.

§. 777. 6. Phosphorzinn entsteht als silberweisse, weiche, dehnbare Masse, wenn auf schmelzendes Zinn Phosphor einwirkt.

§. 778. 7. Arsenzinn bildet sich ebenfalls durch unmittelbare Vereinigung beider in höherer Temperatur, und bildet eine spröde, weisse, klingende Masse von blättrigem Gefüge, die mit Salzsäure Arsenwasserstoff entwickelt, und ein schwarzes, aus Arsen und Zinn bestehendes Pulver ausscheidet.

Legirungen des Zinns.

§. 779. 1. Zinn vereinigt sich unter schwacher Lichtentwicklung mit Kalium oder Natrium direct zu weissen, spröden, an der Luft und in Wasser sich rasch oxydirenden Massen. Dieselben entstehen auch als Pyrophore durch Glühen von Zinnfeile oder Zinnoxyd mit Weinstein und Kienruss.

2. Eine Legirung aus Zinn mit wenig Zink wird zur Darstellung des Schlagsilbers oder unächten Blattsilbers verwendet.

3. Eine Legirung von Zinn mit kleinen Mengen von Kupfer, Antimon und Wismuth bildet das in der neueren Zeit häufig zu Löffeln angewendete Compositionsmetall.

4. Legirungen aus Zinn und Kupfer sind: a) das Glockenmetall, mit 20—25% Zinn; b) das Kanonenmetall, mit 10 Th. Zinn, und c) die Bronce, mit 2—4% Zinn und 10—18% Zink. — In der antiken Bronze war nur Kupfer und Zinn nebst etwas Blei, nie aber Zink vorhanden.

5. Am häufigsten ist das Zinn mit Blei legirt. Das reine Zinn ist zum Gebrauch in der Regel zu weich; durch den Zusatz von etwas Blei wird es härter. Doch ist den Zinngiessern in der Regel vorgeschrieben, in welchem Verhältniss die beiden Metalle zu Geräthen verarbeitet werden dürfen. Man nennt eine solche Legirung 2pfündig, wenn sie aus 1 Theil Zinn und 1 Theil Blei besteht, dazu gehört z. B. das gewöhnliche Schnellloth; 3pfündig, wenn sie aus 2 Theilen Zinn und 1 Theil Blei; 4pfündig, wenn sie aus 3 Theilen Zinn und 1 Theil Blei besteht; 5pfündig oder auch dreistemplig, wenn sie aus 4 Theilen Zinn und 1 Theil Blei besteht. Letzteres ist das gewöhnliche gesetzliche Verhältniss.

Nach den Untersuchungen von Kupffer steht das spec. Gewicht solcher Legirungen aus Blei und Zinn in einem constanten Verhältniss zu ihrem Gehalt, so dass z. B. während reines Zinn ein spec. Gewicht von 7,239 hat, die Legirung aus 3 Theilen Zinn und 1 Theil Blei ein spec. Gewicht von 7,994, die aus 2 Theilen Zinn und 1 Theil Blei von 8,226 und die von 1 Theil Zinn und 1 Theil Blei von 8,864 hat u. s. w. Je geringer also das spec. Gewicht ist, desto reiner ist das käufliche Zinn.

In sanitätspolizeilicher Beziehung ist darauf zu achten, dass bei Gefässen, in denen saure Flüssigkeiten, Speisen u. s. w. aufbewahrt werden, kein geringeres als 4pfündiges Zinn (also 3 Zinn auf 1 Blei) angewendet werden darf, wenn nicht Gefahr der Bleivergiftung eintreten soll.

6. Eine Legirung aus 2 Wismuth, 1 Blei und 1 Zinn oder aus 5 Wismuth, 2 Blei und 3 Zinn bildet das sogenannte Rose'sche oder d'Arcet'sche leichtflüssige Metall. Es schmilzt schon unter 100°.

7. Mit Quecksilber bildet das Zinn mehrere Amalgame, unter denen das Spiegelamalgam das am meisten angewendete ist. Ein Amalgam aus 1 Zinn, 1 Zink und 2 Quecksilber dient als Beleg der Reibekissen bei Elektrisirmaschinen.

Die Verzinnung anderer Metalle, namentlich des Kupfers, Zinks und Eisens, d. h. die Bildung eines Zinnüberzuges auf denselben, erfolgt leicht, wenn dieselben fast bis zum Schmelzpunkte des Zinns erhitzt werden, worauf geschmolzenes Zinn eingeschüttet und mittelst eines in Salmiak- oder Colophonium-Pulver getauchten Wergpausches in das zu verzinnende Metall eingerieben wird. Eisenblech wird zuerst in verdünnter Schwefelsäure gebeizt, dann in schmelzenden Talg und zuletzt in geschmolzenes Zinn getaucht. Kleinere messingene Gegenstände werden in einem verzinnten Kessel, in welchem sich gekörntes Zinn, Weinstein und kochendes Wasser befinden, weiss gesotten, d. h. mit einer Zinnschicht überzogen.

Analytisches Verhalten des Zinns und seiner Verbindungen.

1. Das metallische Zinn ist durch seine physikalischen Eigenschaften, durch seine leichte Schmelzbarkeit, durch seine Löslichkeit in kochender concentrirter Salzsäure, durch seine Unlöslichkeit, aber Oxydirbarkeit in concentrirter Salpetersäure ziemlich leicht zu erkennen. §. 780.

2. Das Zinnoxydul ist schwarzblau oder schwarz; das Hydrat desselben weiss. Beide sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Salzsäure. Durch erwärmte Salpetersäure gehen beide in unlösliche Metazinnsäure über. Das Zinnchlorür ist wasserfrei eine fettglänzende krystallinische Masse, die bei + 250° schmilzt. Das wasserhaltige Zinnchlorür bildet fettglänzende monoklinometrische Säulen. Beide lösen sich in wenig Wasser auf, werden aber bei Zusatz von etwas mehr Wasser durch Ausscheidung eines basischen Oxychlorürs weiss getrübt. Salzsäure-, oder Salmiak-, oder Weinsäure-Zusatz macht diese Trübung verschwinden.

3. Die Zinnoxydulsalze oder das in Wasser und etwas Salzsäure oder Salmiak aufgelöste Zinnchlorür zeigen gegen Reagentien folgendes Verhalten:

a) Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium bewirken

in nicht zu stark sauren Lösungen braune Niederschläge von wasserhaltigem Zinnsulfür (SnS). Dieses ist in kochender starker Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich. Es löst sich nur schwer in Ammoniak oder Kali, leicht dagegen, namentlich bei gelindem Erwärmen, in gelbem Schwefelammonium oder mehrfach Schwefelkalium, indem es durch dieselben vorher in Zinnsulfid verwandelt, und erst als solches gelöst wird. Säuren fällen es daher auch aus diesen Lösungen als gelbes Sulfid.

b) Unterschwefligsaures Natron bewirkt in concentrirten, kalten, sauren Lösungen nur eine Ausscheidung von Schwefel unter Entwicklung von schwefliger Säure; in stark verdünnten Lösungen entsteht in der Kälte ein weisser Niederschlag von basischem Zinnoxydsalz oder Chlorosulfid; in warmen Lösungen dagegen ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid. Nur in möglichst neutralen heissen Lösungen, z. B. in der concentrirten heissen Lösung des wasserhaltigen Zinnchlorürs ohne Zusatz von Salzsäure, entsteht eine braune Fällung von Zinnsulfür.

c) Aetzende und kohlensaure Alkalien fällen weisses Zinnoxydulhydrat, welches sich an der Luft ziemlich rasch in Zinnoxydhydrat (Zinnsäure) umwandelt. Kaustische Alkalien lösen diesen Niederschlag auf. Kocht man die Lösung rasch ein, so scheidet sich metallisches Zinn aus, während zinnsaures Kali gelöst bleibt. Bei langsamem Eindampfen scheidet sich krystallinisches wasserfreies Zinnoxydul ab.

d) Wie sich Zinnchlorür gegen Quecksilberoxyd- und gegen Quecksilberoxydulsalze, ferner gegen Goldchlorid verhält, ist bereits auf S. 508, 510 und 577 angegeben worden.

e) Platinchlorid färbt sich mit Zinnoxydulsalzen durch Bildung von Platinchlorür tief braunroth.

f) Oxalsäure zu einer, mit essigsaurem Natron versetzten Zinnchlorürlösung gesetzt, gibt einen weissen krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Zinnoxydul. Derselbe ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Oxalsäure, leicht löslich in warmer Salzsäure, in warmen Lösungen von Ammoniaksalzen oder in neutralem oxalsaurem Kali.

4. Die Zinnoxydsalze und das Zinnchlorid ergeben folgende Reactionen:

a) Schwefelwasserstoff fällt aus mässig sauren und neutralen Lösungen anfänglich einen weissen flockigen Niederschlag, der höchst wahrscheinlich ein basisches Sulfid oder bei Anwendung von Zinnchlorid ein Chlorosulfid ist. — In verdünnten Lösungen oder bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Erwärmung schlägt sich, falls die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält, alles Zinn als gelbes Zinnsulfid nieder. — Die Niederschläge

sind leicht löslich in Kali, Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w., schwer löslich in reinem Ammoniak, unlöslich in kohlensaurem Ammoniak. Aus diesen Lösungen wird das Zinnsulfid durch verdünnte Säuren unverändert abgeschieden. Sie lösen sich ferner in kochender Salzsäure und in Königswasser, während sie durch Salpetersäure in unlösliche Metazinnsäure verwandelt werden.

b) Schwefelammonium verhält sich in sauren Lösungen wie Schwefelwasserstoff; ein Ueberschuss desselben, der bis über die Neutralisirung der freien Säure reicht, löst den Niederschlag wieder auf.

c) Unterschwefligsaures Natron in geringer Menge zugesetzt, bewirkt in sehr stark sauren concentrirten Lösungen in der Kälte anfänglich keine sichtbare Reaction; bei weiterem Zusatz trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich je nach der Menge der Säure entweder nur Schwefel oder die oben sub a erwähnte weisse Doppelverbindung aus. Sind die Lösungen dagegen sehr verdünnt und heiss, so fällt Zinnsulfid nieder.

d) Aetzende und kohlensaure Alkalien fällen weisses, in überschüssigem Kali oder Natron, nicht aber in kohlensauren Alkalien lösliches Oxydhydrat.

e) Ein Ueberschuss von schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Ammoniak, essigsaurem Natron u. s. w. fällt namentlich beim Erwärmen und bei Abwesenheit eines zu grossen Ueberschusses von freier Säure das Zinnchlorid vollständig.

f) Metallisches Zink fällt aus möglichst neutralen Lösungen Oxydhydrat, aus stark salzsauren aber metallisches Zinn in der Form grauer Plättchen. Macht man diesen Versuch in einer Platinschale, so beschlägt sich diese nicht mit einem schwarzen Ueberzug, wie es beim Antimon geschieht.

g) Kohlensaurer Baryt fällt schon in der Kälte gallertartiges Oxydhydrat. Erwärmen begünstigt die Zersetzung.

h) Sämmtliche Zinnverbindungen geben mit Cyankalium und Soda gemengt, auf der Kohle vor dem Löthrohr behandelt, metallisches Zinn, was an seiner Ductilität, selbst noch in kleinen Flitterchen, beim Abschlämmen und Drücken mit dem Pistill einer Reibschale erkannt werden kann.

i) Mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron geschmolzen, geben die Zinnverbindungen in Wasser lösliches Schwefelzinn-Schwefelnatrium, welches mit verdünnten Säuren zersetzt gelbes Zinnsulfid fallen lässt.

5. Die Unterschiede in dem Verhalten der Zinnsäure und der Metazinnsäure gegen Reagentien wurden bereits oben §. 767 f. angegeben.

§. 781. Die quantitative Bestimmung des Zinns mittelst der Wage erfolgt stets in der Form von Zinnoxyd.

1. Metallisches Zinn oder Legirungen desselben werden zu diesem Behufe mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht, zuletzt unter Erwärmen, behandelt, und die sich bildende Metazinnsäure nach gutem Auswaschen geglüht und gewogen. Oder man löst in Königswasser und fällt das gebildete Chlorid, wie sogleich näher beschrieben werden wird.

2. Befindet sich das Zinn im aufgelösten Zustande, so sorgt man zunächst dafür, dass alles Oxydul oder Chlorür in Oxyd oder Chlorid verwandelt werde, indem man die betreffende Flüssigkeit mit Chlor behandelt. Den Ueberschuss des Chlors neutralisirt man hierauf, ohne zu erwärmen, nahezu mit Ammoniak, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, setzt überschüssiges essigsaures Natron zu und kocht. Alles Zinn schlägt sich dabei als gallertartiges, leicht filtrirbares a-Zinnsäurehydrat nieder, was nach dem Trocknen und Glühen gewogen werden kann. Anstatt des essigsauren Natrons kann man nach Löwenthal und Fresenius auch schwefelsaures oder salpetersaures Ammoniak, Kali oder Natron anwenden.

3. Die Fällung des aufgelösten Zinns kann auch in der Form von Zinnsulfid oder Zinnsulfür mittelst Schwefelwasserstoff erfolgen. Man darf aber, namentlich wenn die Fällung als Sulfid erfolgte, nicht sogleich filtriren, sondern muss die Flüssigkeit sammt Niederschlag so lange in gelinder Wärme stehen lassen, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Auch darf bei dieser Fällung kein zu grosser Ueberschuss von freier Salzsäure oder gar von Königswasser zugegen sein, da in beiden Säuren das Schwefelzinn namentlich beim Erwärmen löslich ist. Die abfiltrirten und getrockneten Niederschläge erhitzt man anfänglich ganz gelinde, später etwas stärker bei Zutritt der Luft im Porzellanschälchen und glüht schliesslich unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, um die letzten Antheile von Schwefelsäure zu verjagen. Es bleibt reines Zinnoxyd zurück.

4. Ist das Zinn nur als Chlorür zugegen, oder soll die Menge von Chlorür neben Chlorid bestimmt werden, so kann dieses dadurch geschehen, dass man die Zinnlösung in überschüssige Quecksilberchloridlösung giesst, das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wiegt und nach der Formel



$$SnCl + 2\,HgCl = SnCl_2 + Hg_2Cl$$

auf Zinnchlorür berechnet, oder dadurch, dass man das gelöst gebliebene Quecksilberchlorid, im Falle man eine titrirte Lösung desselben angewendet hat, maassanalytisch nach §. 652, e bestimmt. — Man kann auch aus einer gemessenen, in ihrem Gehalt an Quecksilber bekannten Sublimatlösung alles Quecksilber maassanalytisch durch Zinnchlorür aus-

fällen und darnach die Menge des letzteren nach obiger Formel berechnen. Doch ist das Ende der Fällung schwer zu sehen.

5. Die maassanalytische Bestimmung des Zinns kann ferner §. 782.
nach folgenden Methoden geschehen:

a) Nach Mène (Compt. rend. XXXI. 82.) wird das Zinn durch ein Gemisch von 1 Theil Salpetersäure und 6 Th. Salzsäure zunächst als Chlorid gelöst. Man setzt nun Zink zu, wodurch die gelbe Flüssigkeit farblos wird, indem das Zinnchlorid zu Chlorür wird, ohne dass bei hinreichender Menge von Salzsäure Zinn sich metallisch ausscheidet. Enthält die Zinnlösung aber Kupfer, Blei oder Antimon, so schlagen sich diese nieder und können entfernt werden. Ist auf diese Weise alles Zinn zu Chlorür reducirt, so titrirt man es mit einer Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt, bis zum Erscheinen der Eisenoxydreaction in der Flüssigkeit.



$$SnCl + Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 2\,FeCl.$$

b) Nach Penny und Streng wird der Gehalt einer Lösung an Zinnchlorür dadurch ermittelt, dass die, mit hinreichender Menge von Salzsäure versetzte Auflösung des Zinnchlorürs mit einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali von bekanntem Gehalt so lange versetzt wird, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in verdünnter Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Wasser eine schwach gelbe Färbung hervorbringt, oder bis in einer angesäuerten Auflösung von reinem, mit Rhodankalium gemischtem Eisenoxydulsalz die rothe Färbung von Eisenoxydsalz entsteht, oder bis nach Streng in der mit Jodkalium und Stärke versetzten Lösung durch das chromsaure Kali die Jodreaction eintritt. Die Zersetzung des Zinnchlorürs mit dem chromsauren Kali erfolgt nach der Gleichung:



$$3\,SnCl + KaO, 2\,CrO_3 + 7\,HCl = 3\,SnCl_2 + KaCl + Cr_2Cl_3 + 7\,HO.$$

Mit dem im Handel vorkommenden Zinnsalz (unreinem, wasserhaltigem Zinnchlorür) verfährt Penny umgekehrt, in der Art, dass er die auf ein bestimmtes Maass verdünnte Zinnsalzlösung in die Auflösung des sauren chromsauren Kali's giesst. Nach den Versuchen von Penny sowohl als von Streng entsprechen 83,2 Theile saures chromsaures Kali 100 Theilen Zinn.

c) Saint-Léger hat anstatt des chromsauren Kali's die Anwendung des übermangansauren Kali's zur Oxydation des aufgelösten Zinnchlorürs vorgeschlagen. Die Reduction des Zinnchlorids zu Chlorür wird in diesem Falle ebenfalls durch Zink, welches aber eisenfrei sein muss, vorgenommen.

d) Nach Mohr lässt sich das Zinn als Chlorür mit Jodlösung titriren. Man lässt von der S. 158, b angegebenen Auflösung von Jod in Jodkalium zu der Auflösung des Zinnchlorürs, welcher man etwas



Stärkekleister zugesetzt hat, so lange hinzutröpfeln, bis die Flüssigkeit blau wird.

$$SnCl + HCl + J = SnCl_2 + HJ.$$

Allein sowohl bei dieser letzteren Bestimmungsweise, als auch bei den sub c und b angegebenen, und wahrscheinlich auch bei der sub a, stimmen die erhaltenen Resultate wohl unter sich sehr gut überein, allein nie vollständig mit den, nach der Aequivalentzahl des Zinns berechneten Mengen. Es muss daher jedesmal der Wirkungswerth der betreffenden Titrirflüssigkeit durch einen genauen Versuch mit Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt empirisch festgestellt werden.

Bei allen solchen Bestimmungen des Zinns ist zu beachten, dass 1) sich Zinn, sowohl als Chlorür wie als Chlorid, bei höheren Temperaturen, wenn nicht Wasser in hinreichender Menge vorhanden ist, theilweise verflüchtigen kann; 2) dass das Chlorür sich ziemlich leicht und schnell durch Einwirkung von Luft oder lufthaltigem Wasser theilweise in Chlorid umwandelt, und dass 3) wenn nicht freie Säure in hinreichender Menge zugegen ist, sich schwer lösliches Oxychlorid niederschlagen, und so der Gehalt der Lösung an Zinn sich verringern kann.

§. 783. a) Die Trennung des Zinns von den Metallen der I. bis incl. IV. Gruppe kann durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung geschehen; doch darf, wegen der Löslichkeit des Schwefelzinns in concentrirter Salzsäure, die Fällung des Zinns nur in verdünnten Lösungen, die nicht zu viel freie Salzsäure enthalten, und nur mit den oben §. 781, 3. genannten Cautelen vorgenommen werden. — Sonst kann die Trennung des Zinns von diesen Metallen auch durch Kochen mit essigsaurem Natron, oder wo dieses nicht anwendbar ist, wie z. B. bei Eisenoxyd, Thonerde u. s. w., durch Erhitzen mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Natron vorgenommen werden.

b) Man kann die Trennung des Zinns von den Metallen der Gruppen I—IV. und selbst von denen der Gruppe V. auch durch Fällung mit kohlensaurem Natron, und Behandeln des Niederschlags mit mässig verdünnter warmer Salpetersäure bewerkstelligen. Das Zinn bleibt dabei als Metazinnsäure ungelöst.

Ist dasselbe in Legirung mit den Metallen der Gruppen IV. und V., so genügt die Behandlung mit heisser concentrirter Salpetersäure zur Abtrennung der übrigen, darin löslichen Metalle.

Von Metallen, deren Chlorverbindungen bei höheren Temperaturen nicht flüchtig sind, kann das Zinn auch durch wiederholtes Glühen mit Salmiak, oder durch Glühen in Chlorgas getrennt werden. Diese Trennung kann selbst mit den Schwefelverbindungen vorgenommen werden.

c) Endlich kann das Zinn von allen Metallen der V. Gruppe, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, dadurch getrennt werden, dass die Schwefelwasserstoffniederschläge mit gelbem Schwefelammonium digerirt werden. Schwefelzinn löst sich dabei auf, und kann aus der Lösung durch verdünnte Säuren wieder gefällt werden, während die Metalle der V. Gruppe in überschüssigem Schwefelammonium und resp. Schwefelkalium oder Schwefelnatrium unlöslich sind.

d) Von den bereits abgehandelten Metallen der VI. Gruppe, dem Platin, Gold und Iridium kann das Zinn durch die Flüchtigkeit seiner Chlorverbindungen, namentlich des Zinnchlorids, getrennt werden.

e) Die Trennung des Zinns von Arsen kann, wenn sie in Legirung sind, durch starke Salpetersäure, wenn sie in Lösung sind, durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Auskochen des Niederschlags mit concentrirter Salzsäure, oder besser, durch Erhitzen des Schwefelwasserstoffniederschlags in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas, wobei sich Schwefelarsen verflüchtigt, geschehen.

In einer stark salzsauren Lösung kann die Trennung des Zinns vom Arsen nach Vohl auch durch Behandlung der warmen Lösung mit unterschwefligsaurem Natron geschehen, wodurch nur Arsen als Schwefelarsen gefällt wird. Doch darf man hierbei nach den Erfahrungen des Verfassers keinen zu grossen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron anwenden, indem sonst leicht dem Schwefelarsen auch Zinn beigemengt wird. Die Trennung des Zinns von Arsen in sauren Lösungen gelingt auch durch kochende Fällung des Zinns mit essigsaurem, schwefelsaurem oder salpetersaurem Natron.

f) Die Trennung des Zinns von löslicher Kieselsäure soll nach Khittel durch Schmelzen mit 3—4 Theilen kohlensaurem Natronkali, Auskochen mit Wasser, Filtration, Zusatz von Salzsäure, Abfiltriren etwa gefällter Kieselsäure, dann Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff bewerkstelligt werden können. In der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die noch gelöste Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne, und Behandeln des Rückstandes mit Wasser u. s. w. (vergl. §. 298).

Antimon, Sb = 120 (nach Berzelius 129).

§. 784. Das Antimon, Stibium, auch Spiessglanz oder Spiessglas genannt, scheint als Metall zuerst von Basilius Valentinus gegen Ende des 15. Jahrhunderts dargestellt worden zu sein. Seine Verbindungen wurden theils von diesem, theils später von Prout und Berzelius genauer untersucht und beschrieben.

Es findet sich nur selten gediegen; meistens als Grauspiessglanzerz (SbS_3) und in dieser Schwefelverbindung wieder mit anderen Schwefelmetallen, wie Schwefelsilber, Schwefelkupfer u. s. w., verbunden, z. B. im Sprödglaserz ($6\,AgS + SbS_3$), im dunklen Rothgültigerz ($3\,AgS + SbS_3$), Miargyrit ($AgS + SbS_3$); im Kupferantimonglanz ($Cu_2S + SbS_3$), im Zinkenit ($PbS + SbS_3$), im Federerz, Boulangerit, Jamesonit, Plagionit, Geokronit u. s. w., die sämmtlich Verbindungen von PbS und SbS_3 in verschiedenen Verhältnissen beider Schwefelmetalle darstellen. Weiter gehören hierher die Bournonite (Verbindungen von Schwefelkupfer — Schwefelantimon, mit Schwefelblei — Schwefelantimon), die Fahlerze (Verbindungen aus Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelzink als Basen, und Schwefelantimon und Schwefelarsen als Säuren). Endlich findet sich auch das Antimon als reines Oxyd (SbO_3) im Weissspiessglanzerz, als Oxysulfid ($SbO_3 + 2\,SbS_3$) im Rothspiessglanzerz, als Antimonsäure (SbO_5) im Antimonocher und als elektronegativer, die Rolle des Schwefels, Arsens oder Tellurs spielender Körper in Verbindung mit manchen Metallen, z. B. als Nickelantimonglanz ($NiS + NiSb$), Antimonnickel (Ni_2Sb), Antimonsilber (Ag_6Sb).

Die Hauptfundorte sind: Böhmen, Sachsen, Ungarn, Baden, Allemont in Frankreich, Goldkronach in Baiern. In neuester Zeit fand man sehr viel Weissspiessglanzerz in Algier.

§. 785. Das metallische Antimon wird fast ausschliesslich aus dem Grauspiessglanzerze, dem am reichlichsten vorkommenden Erze, in Frankreich und England auch häufig aus dem Algierer Weissspiessglanzerz, dargestellt.

a) Das Grauspiessglanzerz wird in Flammöfen geröstet und dadurch in ein Gemenge von Antimonoxyd und Schwefelantimon verwandelt. Dieses Gemenge wird gepulvert und mit Kohle und kohlensaurem Natron geschmolzen. Am Boden der Tiegel sammelt sich ein arsenhaltiger Regulus des Antimons an, während die noch antimonhaltige Schlacke auf der Oberfläche sich ansetzt.

b) Das durch aussaigerndes Schmelzen des Erzes gewonnene rohe Schwefelantimon (Antimonium crudum) wird in dem Verhältniss von 100

Gewichtstheilen mit 42 Th. Eisengranalien, 10 Th. entwässertem Glaubersalz und $3\frac{1}{2}$ Th. Kohle geschmolzen, indem man zuerst das Eisen in dem Tiegel stark erhitzt, und darauf die übrigen, gemischten Stoffe einträgt. Dabei verbindet sich das Eisen mit dem Schwefel zu Schwefeleisen und geht vereint mit dem aus dem schwefelsauren Natron entstehenden Schwefelnatrium und einem Antheil des Arsens in die Schlacke über. Am Boden des Tiegels sammelt sich das metallische Antimon, was jedoch noch nicht rein ist, sondern immer noch Arsen, ferner Eisen, Kupfer, Blei u. s. w. enthält. Das Zollpfund des käuflichen, ungereinigten Antimons kostet etwa $27\frac{1}{2}$ Kreuzer rh. oder 8 Sgr.

Um das nach a oder b erhaltene Antimon zu reinigen werden nach Liebig 16 Theile desselben im gepulverten Zustande mit 1 Theil Schwefelantimon und 3 Theilen trocknem kohlensaurem Natron geschmolzen, 1 Stunde lang im Fluss erhalten, und nach dem Erkalten der Regulus von der Schlacke gesondert. Man wiederholt das Schmelzen des zerstossenen Regulus zuerst mit $1\frac{1}{2}$ Theilen, und zuletzt mit 1 Theil kohlensaurem Natron noch 2 mal, oder so lange, bis eine Probe desselben vor dem Löthrohr erhitzt keinen Knoblauchgeruch mehr wahrnehmen lässt. Bei dem letzten Schmelzen kann man nach Schiel dann und wann etwas Salpeter in die schmelzende Masse werfen. — Durch diese Proceduren kann das Antimon frei von Eisen, Kupfer und Arsen, indem diese als Schwefelmetalle in die Schlacke gehen, erhalten werden. — Ist dasselbe aber bleihaltig, so muss, um dieses vollständig zu entfernen, und um überhaupt ein chemisch reines Metall zu erhalten, das gewonnene metallische Antimon zum dritten Theile mit Salpetersäure oxydirt, und das so gewonnene Oxyd mit den übrigen zwei Drittheilen noch einmal zusammengeschmolzen werden. — Oder man schmilzt ein Gemenge von 100 Theilen, durch starkes Eindampfen mit Salzsäure von Arsen befreitem Algarothpulver (siehe unten bei den Oxychloriden), 18 Theilen kohlensaurem Natron, 20 Th. Kochsalz und 10 Th. Kohlenpulver.

Nach Meyer kann auch ein reines Antimon erhalten werden, wenn 1 Theil käufliches Antimon, welches durch Schmelzen mit Schwefelantimon von Eisen, Kupfer und Blei befreit ist, mit $1\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Chilisalpeter (salpetersaurem Natron) und $\frac{1}{2}$ Thl. kohlensaurem Natron gemischt, in einen glühenden Tiegel eingetragen, und darin eine Zeit lang forterhitzt wird. Schliesslich wird die geglühte Masse mit heissem Wasser ausgelaugt, getrocknet und mit dem halben Gewicht gereinigten Weinsteins geschmolzen. Das Antimon kann aus der Chlorürlösung oder aus einer mit freier Weinsäure versetzten Brechweinsteinlösung auch elektrolytisch abgeschieden werden. In ersterem Falle hat es die Eigenthümlichkeit beim Reiben mit Entwicklung von Wärme und auch oft von Licht zu explodiren.

Zur Prüfung des Antimons auf Arsen wird dasselbe nach Mohr pulverisirt, mit Kohle gut gemengt, und in einem eisernen Löffelchen erhitzt. Die geringste Spur von Arsenik kann auf diese Weise durch den Geruch wahrgenommen werden. — Um dasselbe auf einen Gehalt an Schwefel zu prüfen, erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure, und prüft auf entwickelten Schwefelwasserstoff.

Blei, Kupfer und Eisen gehen bei Behandlung mit Salpetersäure, Abdampfen bis fast zur Trockne, dann Ausziehen mit kochendem Wasser in die Lösung über, und können nach den, schon früher bei diesen Metallen angegebenen Reactionen erkannt werden. Reines Antimon schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr ohne Knoblauchgeruch zu einer glänzenden, nach Entfernung der Flamme längere Zeit stark rauchenden und sich schliesslich mit zierlichen nadelförmigen Krystallen von Antimonoxyd bedeckenden Kugel. Unreines entwickelt beim Schmelzen auf der Kohle namentlich im Anfange Knoblauchgeruch, überzieht sich dabei mit einer Schichte von Schwefeleisen, zeigt eine matte Oberfläche nach dem Erkalten, hört nach Entfernung der Flamme alsbald auf zu rauchen, und gibt kein weisses, sondern gelbes Oxyd. — Wenn das Antimon im gepulverten Zustande mit Wasser befeuchtet Wasserstoff entwickelt und dem Wasser alkalische Reaction mittheilt, so enthält es Antimonkalium oder Antimonnatrium.

§. 786. Eigenschaften des reinen Antimons. Es ist fast silberweiss, von starkem Metallglanz, von kleinblättrig-krystallinischem Gefüge und spröde, daher durch Stoss und Reibung ziemlich leicht zu pulverisiren. Die Grundform der Krystalle ist ein spitzes Rhomboeder. Sein spec. Gewicht ist 6,715. Es schmilzt bei + 425° C.; bei höheren Temperaturen verdampft es in offenen Gefässen, oxydirt sich unter Bildung eines weissen, geruchlosen Rauches von Antimonoxyd, der sich bei mässiger Erhitzung zum Theil krystallinisch auf dem Metall ansetzt. In Wasserstoffgas erhitzt, verflüchtigt es sich ziemlich leicht, in Kohlensäuregas nicht. — In kaltem Wasser erleidet das reine Antimon keine Veränderung; bei der Rothglühhitze zersetzt es dasselbe allmählig. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind fast ohne Einwirkung auf das Antimon. Von kochender concentrirter Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Antimonoxyd verwandelt. Von Salpetersäure wird es, selbst wenn dieselbe verdünnt ist, sehr lebhaft oxydirt; allein es löst sich das entstehende weisse Pulver von antimonsaurem Antimonoxyd in Salpetersäure nicht, wohl aber in Weinsäure. Neben der Oxydation des Antimons findet in diesem Falle, wie bei der des Zinns, auch eine Wasserzersetzung und Bildung von salpetersaurem Ammoniak statt. Von Königswasser, oder einer Mischung aus Salzsäure und chlorsaurem Kali wird das Antimon leicht und voll-

ständig gelöst, indem es dabei in Antimonchlorid verwandelt wird. Nur wenn das Metall überschüssig vorhanden ist, entsteht in diesem Falle Antimonchlorür ($SbCl_3$). Beim Behandeln von Antimon mit überschüssigem Chlor, z. B. beim Eintragen von feingepulvertem Metall in Chlorgas, entsteht Antimonchlorid unter Feuererscheinung.

Das metallische Antimon diente früher zur Verfertigung der Pilulae perpetuae und der Pocula emetica. Jetzt werden nur die Präparate desselben medicinisch angewendet. In der Technik bildet es mehrere wichtige Legirungen.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

a) Antimonsuboxyd, SbO?
b) Antimonoxyd, SbO_3,
c) antimonige Säure, SbO_4 = antimonsaures Antimonoxyd, SbO_3SbO_5,
d) Antimonsäure, SbO_5.

a) Antimonsuboxyd, SbO? entsteht als schwarzer pulveriger Absatz bei der elektrolytischen Zersetzung des Brechweinsteins (weinsauren Antimonoxyd-Kali's). Es zerfällt mit Säuren in sich lösendes Oxyd und unlöslich bleibendes Metall. §. 787.

b) Antimonoxyd, $SbO_3 = \frac{83{,}33 \text{ Sb}}{16{,}67 \text{ O}}$ / 100,00, Antimonium oxydatum, Oxydum Stibii. Natürlich als Weissspiessglanzerz. §. 788.

Es entsteht, wie schon oben erwähnt wurde, beim Erhitzen des Metalls unter Zutritt der Luft (Nix Stibii); ferner wenn das mit Salpetersäure, so lange als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, behandelte, pulverisirte Antimon mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron gut ausgewaschen wird; oder wenn das durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure gebildete schwefelsaure Antimonoxyd mit kohlensaurem Natron digerirt und gut ausgewaschen wird; oder wenn ein Gemenge von 74 Th. Antimon, 39 Th. Salpeter und 34 Th. doppelt schwefelsaurem Kali geglüht und mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, gut ausgekocht, schliesslich aber mit reinem Wasser ausgewaschen wird. — Am reinsten wird es erhalten, wenn man 30 Theile Algarothpulver (Antimonoxychlorür) mit 1 Theil kohlensaurem Natron digerirt und den Rückstand gut mit Wasser auswäscht.

Nach dieser letzteren Methode lassen es auch im Allgemeinen die preuss., östr. und bair. Pharmakopöen bereiten.

Nach den beiden ersteren soll 1 Pfund Antimonium crudum (SbS_3) mit 4 Pfund concentrirter roher Salzsäure so lange im Freien (wegen der starken Schwefelwasser-

stoffentwicklung) erwärmt werden, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat. Die filtrirt Lösung wird bis auf 1½ Pfund eingedampft, und nun unter beständigem Rühren i ein Gefäss, welches 30 Pfund Brunnenwasser enthält, eingegossen. — Der entstehend weisse Niederschlag wird gesammelt, zuerst mit gewöhnlichem Wasser gut ausge waschen, zuletzt mit einer Auflösung aus 2 Unzen kohlensaurem Natron in 6 Unze destillirtem Wasser digerirt, und schliesslich mit destillirtem Wasser auf dem Filte gut ausgewaschen und getrocknet.

Nach der bair. Pharm. wird der aus 4 Pfund flüssigem Chlorantimon (Stibium chloratum liquid.), welches aus 1 Pfund Antimon. crud. und 5 Pfund roher Salzsäure bereitet und in einer Retorte bis zum spec. Gewichte von 1,34 1,35 concentrirt wurde, und 36 Pfund Wasser entstehende Niederschlag nach gutem Auswaschen mit Wasser ebenfalls mit 2 Unzen kohlensaurem Natron digerirt, ausgewaschen und getrocknet.

Diese Bereitungsweise möchte; obwohl dabei etwas mehr Antimon verloren geht, doch deshalb vorzuziehen sein, weil das Präparat sicherer bleifrei wird, als nach den Methoden der preuss. und östr. Pharmakopöen.

Das Antimonoxyd wurde früher unter dem Namen Stibium oxydatum griseum innerlich gebraucht. Jetzt dient das nach obigen Angaben der Pharmakopöen erhaltene Präparat hauptsächlich nur zur Darstellung des Brechweinsteins, der in der organischen Chemie beschrieben werden wird.

Das Antimonoxyd ist ein dimorpher und mit der arsenigen Säure isomorpher und isodimorpher Körper (vergl. §. 127, 129 und 134). Es krystallisirt in regulären Oktaedern, oder in stark glänzenden Nadeln des rhombischen Systems, und beiderlei Formen können sowohl auf trocknem als auf nassem Wege entstehen, je nach den Temperaturverhältnissen. — Im Ganzen stellt es ein, je nach der Art der Bereitung graues oder weisses, oft asbestartig glänzendes Pulver dar. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt ziemlich leicht, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur, wenn die Luft abgehalten ist, und sublimirt dann in weissen glänzenden Nadeln. Es ist fast unlöslich in reinem Wasser, löst sich aber beim Kochen mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien auf, indem es mit denselben sich zu salzartigen Verbindungen vereinigt. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe grossentheils wieder aus. Beim Glühen mit Kohle, Wasserstoff, Cyankalium u. s. w. wird es leicht zu Metall reducirt. Es wirkt innerlich genommen brechenerregend.

Mit den Säuren bildet das Antimonoxyd gleichfalls Verbindungen, die aber, mit Ausnahme derer, die einige organische Säuren mit denselben bilden, in der Regel schon durch Wasserzusatz sich zersetzen, indem basische Verbindungen oder reines Oxyd sich abscheiden. — So bildet z. B. das Antimonoxyd beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure eine in krystallinischen Blättchen auftretende Verbindung aus $2 SbO_3 + NO_5$. Wasser zersetzt dieselbe in freie Salpetersäure und in Antimonoxyd.

Schwefelsaures Antimonoxyd von der Zusammensetzung SbO_3, $4 SO_3$ erhielt Peligot durch Behandlung des Algarothpulvers mit con-

centrirter Schwefelsäure als nadelförmiges Salz; ein anderes von der Zusammensetzung SbO_3, $2\,SO_3$ in kleinen glänzenden Krystallen bei der Behandlung von Antimonoxyd mit rauchender Schwefelsäure. Beide zersetzten sich mit Wasser.

c) Antimonige Säure, SbO_4, auch als Verbindung von Antimonsäure mit Antimonoxyd angesehen und $Sb_2O_8 = SbO_3, SbO_5$ bezeichnet, entsteht sowohl bei längerem Erhitzen des Antimonoxyds an der Luft, als auch bei längerem Glühen der Antimonsäure. Weisses, unschmelzbares Pulver, in der Hitze sich nicht weiter verändernd, in Wasser nur sehr wenig löslich. Durch Behandlung mit schwachen Lösungen von Alkalien bildet sich unlösliches Antimonoxyd und lösliches antimonsaures Alkali. In Säuren ist die antimonige Säure schwer löslich. §. 789.

Ein unreines Präparat war früher unter dem Namen Spiessglanzasche, Cinis Antimonii, in Gebrauch und wurde durch Rösten des Schwefelantimons bei Luftzutritt als aschgraues, noch Schwefelantimon u. s. w. enthaltendes Pulver erhalten. — Auch das Spiessglanzglas, Vitrum Antimonii, gehört in diese Kategorie; es entsteht durch Schmelzen der Spiessglanzasche bei raschem Feuer und Ausgiessen der geschmolzenen, Antimonoxyd, Antimonsäure und Schwefelantimon enthaltenden Masse auf eine kalte Eisenplatte. Es stellt gelb- oder braunrothe, in dünnen Scheiben fast durchsichtige, schwere, spröde Stückchen dar, die sich in Wasser nur in geringer Menge lösen. Auch das, durch Glühen von 1 Theil feingepulvertem Antimonium crudum und 2 Theilen geraspeltem Hirschhorn dargestellte Pulvis antimon. Pharm. Lond. oder das James powder gehört hierher. Es ist ein Gemenge von phosphorsaurem Kalk, antimoniger Säure und Schwefelantimon und wird durch Glühen von feinpulverisirtem Schwefelantimon mit 2 Th. geraspeltem Hirschhorn dargestellt.

Diese Präparate sind sämmtlich obsolet.

d) Antimonsäure, $SbO_5 = \frac{75{,}00\ Sb}{25{,}00\ O}$, Acidum stibicum. §. 790.

$$\overline{100{,}00}$$

Die Antimonsäure kann gleich der Zinnsäure in 2 verschiedenen Modificationen auftreten. Sie bildet daher auch 2 Reihen von Salzen.

Die erste Modification: α) Antimonsäure oder gewöhnliche Antimonsäure genannt, entsteht beim Abdampfen der Auflösung des Antimons in Königswasser, Versetzen des erhaltenen Rückstandes mit concentrirter Salpetersäure und scharfes, aber nicht bis zum Glühen gehendes Erhitzen; oder als Hydrat von der Zusammensetzung $SbO_5, 5\,HO$ durch Fällung einer Auflösung von neutralem antimonsaurem Kali mittelst Salpetersäure, Abfiltriren und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur in einem trocknen Luftstrome.

Im wasserfreien Zustande ist die Antimonsäure ein blassgelbes Pulver. Das Hydrat ist dagegen rein weiss. In Wasser ist dasselbe kaum löslich, und die Schwerlöslichkeit wird durch Anwesenheit von wenig freier Salzsäure oder Salpetersäure noch erhöht. Beim Glühen verliert die Antimonsäure Sauerstoff und wird zu antimoniger Säure.

Das Hydrat röthet Lacmus und löst sich in Ammoniak nicht auf; in Kali löst es sich langsam in der Kälte, rasch aber beim Erwärmen.

β) die Metaantimonsäure, SbO_5, 4 HO, entsteht bei der Zersetzung des Antimonchlorids ($SbCl_5$) durch Wasser, oder wenn antimonsaures Kali mit einem Ueberschuss von Kali erhitzt wird. Nach Fremy ist dieselbe 2basisch und bildet neutrale Salze nach der Formel 2 MO, SbO_5 und saure, aus MO, HO, SbO_5 + aq. bestehend. Sowohl die freie als die an Basen gebundene Metaantimonsäure geht sehr leicht in gewöhnliche Antimonsäure über.

Der Unterschied der Metaantimonsäure von der Antimonsäure ergibt sich nach Fremy hauptsächlich aus ihrem Verhalten gegen wässriges Ammoniak. Dieses löst nämlich die Metaantimonsäure allmählig auf, während die Antimonsäure, wie schon oben erwähnt, darin unlöslich ist. Die Metaantimonsäure ist ferner in Säuren schneller löslich, und löst sich auch in viel kaltem Wasser auf.

Salze der Antimonsäure.

§. 791. 1. Neutrales antimonsaures Kali, KaO, SbO_5 + 5 HO, erhält man, wenn 1 Theil pulverisirtes Antimon mit 4 Theilen Salpeter geschmolzen, die erhaltene weisse Masse mit warmem Wasser ausgewaschen, und sodann mit einer grösseren Wassermenge 1 bis 2 Stunden lang gekocht wird. Dabei löst sich bis auf etwas saures antimonsaures Kali Alles auf. Dampft man die erhaltene Lösung zur Trockne ein, so bleibt das Salz als eine gummiartige Masse zurück. Bringt man diese mit Wasser zusammen, so wird sie weich und klebrig und löst sich allmählig auf. Trocknet man dagegen den gummiartigen Rückstand bei 160°, so verliert er 2 Aequiv. Wasser, und wird unlöslich in kaltem Wasser. Bei noch höherer Temperatur getrocknet, gehen auch die übrigen 3 Aeq. Wasser fort, und es bleibt, wie bei der ersten Bereitung, wasserfreies Salz zurück. Dieses sowohl, als das Salz mit 3 Aequiv. HO, lösen sich beim Kochen mit vielem Wasser unter Bildung des Salzes KaO, SbO_5 + 5 HO allmählig wieder auf.

Wird eine wässrige Auflösung des Salzes bis zur Syrupdicke eingedampft und stehen gelassen, so scheiden sich allmählig kleine Krystallkörner von obiger Zusammensetzung aus. Mischt man der wässrigen Lösung Salmiak oder andere alkalische Salze zu, so bewirken sie gelatinöse Niederschläge, die sich bei Zusatz von Wasser wieder lösen.

§. 792. 2. Saures antimonsaures Kali, KaO, 2 SbO_5, bleibt beim Auskochen des mit Salpeter geschmolzenen Antimons mit Wasser als weisser, krystallinischer, in Wasser ganz unlöslicher Rückstand. Auch beim Behandeln der Lösung des neutralen Salzes mit einem Strome Kohlensäure fällt das saure als weisser krystallinischer Niederschlag zu Boden.

Nur die preuss. Pharmakopöe enthält noch ein Kali stibicum, während die früher unter den Benennungen Antimonium diaphoreticum ablutum und non ablutum gebräuchlich gewesenen Präparate aus den anderen Pharmakopöen verschwunden sind.

Aber auch das Kali stibicum der preuss. Pharm. ist kein reiner Körper, sondern wahrscheinlich ein Gemenge von neutralem und saurem antimonsaurem Kali mit Antimonoxyd und antimoniger Säure. Es lässt sich dieses wenigstens aus der Art der Darstellung des Präparates schliessen. — Es wird nämlich nach der Vorschrift der preuss. Pharm. ein Gemenge aus 1 Theil feingepulvertem Antimon und 2 Theilen gereinigtem Salpeter in kleinen Mengen in einen weissglühenden Tiegel geworfen, und damit fortgefahren, bis der Tiegel voll ist. Hierauf wird der bedeckte Tiegel noch eine halbe Stunde lang im Weissglühen erhalten, die teigige Masse noch warm herausgenommen, in einem Porzellangefäss mit „gemeinem" (!) Wasser zusammengebracht, damit sie zerfalle, und der abgeschlämmte Bodensatz so lange ausgesüsst, als im abfliessenden Wasser noch salpetersaures oder salpetrigsaures Kali enthalten ist. Hierauf wird filtrirt, bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme getrocknet und das weisse, geschmacklose Pulver gut aufbewahrt. — In ähnlicher Weise wurde das jetzt obsolete Antimonium diaphor. ablutum aus 1 Antimon und 2½ Salpeter bereitet.

Das Antimon. diaphor. non ablutum wurde in der Regel durch Zusammenschmelzen von 2 Th. Schwefelantimon und 5 Th. Salpeter erhalten und nicht ausgewaschen, wobei natürlich das gebildete schwefelsaure Kali neben den andern obengenannten Verbindungen in dem verpufften Rückstande enthalten war.

Zu den Verbindungen der Antimonsäure sind noch zu rechnen:

3. das antimonsaure Antimonoxyd SbO_3, SbO_5, welches bereits oben als antimonige Säure beschrieben wurde, und §. 793.

4. das antimonsaure Bleioxyd, welches unter dem Namen Neapelgelb als Farbe in Anwendung ist, und durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile erhalten wird.

Salze der Metaantimonsäure.

1. Neutrales metaantimonsaures Kali, $2KaO, SbO_5$ entsteht beim Schmelzen von Antimonsäure oder neutralem antimonsaurem Kali mit einem grossen Ueberschusse von Aetzkali. Die geschmolzene Masse wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung im Vacuum verdunstet. Man erhält kleine Krystalle eines weissen, in Wasser äusserst löslichen, zerfliesslichen Salzes, welches durch Wasser oder Alkohol sich in freies Alkali und in saures Salz zersetzt. In einem Wasser, welches freies Kali enthält, löst es sich dagegen in der Wärme auf. Diese Lösung gibt mit Natronsalzen den krystallinischen Niederschlag des sauren metaantimonsauren Natrons. §. 794.

2. Saures metaantimonsaures Kali, $KaO, HO, SbO_5 + 6HO$. Dieses in der analytischen Chemie zur Erkennung von Natronsalzen (vergl. §. 377) dienende Reagens kann nach folgenden Methoden dargestellt werden: a) Man bringt 1 Theil Antimon mit 4 Theilen Salpeter gemischt, §. 795.

allmählig in kleinen Portionen in einen rothglühenden hessischen Tiegel, zieht den erkalteten Rückstand mit destillirtem Wasser aus und kocht den Rest 1—2 Stunden lang anhaltend mit Wasser, indem man dafür sorgt, das verdampfte Wasser wieder zu ersetzen. Die erhaltene Lösung wird hierauf, um das antimonsaure Kali in metaantimonsaures überzuführen, unter Zusatz von festem Aetzkali so weit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen der Lösung, auf eine kalte Glastafel gebracht, krystallinisch erstarrt. Man lässt jetzt erkalten, sammelt die sich ausscheidende krystallinische Masse und trocknet sie auf porösen Thonplatten. Sie ist ein Gemenge von neutralem und basischem Salz. Durch Waschen mit wenig kaltem Wasser wird letzteres unter Freiwerden von Kali zersetzt, und es bleibt dann nur das saure Salz zurück. Zur Anwendung als Reagens löst man die mit wenig kaltem Wasser gewaschene Salzmasse in etwa der 12fachen Menge destillirten Wassers von etwa 40—50° C.

b) Man kann dieses Salz auch vortheilhaft aus dem Antimonchlorid nach Reynoso dadurch erhalten, dass man dasselbe mit so viel kaustischem Kali versetzt, dass der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder löst, und hierauf so lange übermangansaures Kali hinzufügt, bis eine bleibende schwache Röthung eintritt.

c) Nach Rieckherr kann es auch durch Kochen von fünffach Schwefelantimon mit Kalilauge, und Zusatz von Kupferoxyd, bis die Lösung Bleisalze nicht mehr schwarz färbt, erhalten werden.

d) Dexter empfiehlt ein Gemenge gleicher Theile Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-Kali) und Salpeter in einen glühenden Tiegel einzutragen, und erst wenn die Masse ganz weiss geworden ist, ½ Theil Aetzkali in kleinen Stückchen vorsichtig zuzusetzen, die Masse einige Zeit im Fluss zu erhalten, auszugiessen, mit kaltem Wasser abzuwaschen, und dann als Reagens zu lösen.

Das saure metaantimonsaure Kali ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich in kaltem Wasser nur langsam und in geringer Menge, leichter aber in Wasser von 40—50° C. auflöst. Beim Kochen und selbst bei längerer Aufbewahrung des bei 40—50° gelösten Salzes in Wasser geht dasselbe allmählig in neutrales antimonsaures Kali über, was, wie aus der Vergleichung der Zusammensetzung beider hervorgeht,


$KaO, SbO_5, 7HO$
(saures metaantimonsaures Kali),


$KaO, SbO_5, 5HO$
(neutrales antimonsaures Kali),

durch Austritt von 2 Aequiv. Wasser erfolgt. — Damit geht aber auch die Reagirfähigkeit des Salzes auf Natron-Verbindungen verloren, indem nur das saure metaantimonsaure Natron, nicht aber das antimonsaure Natron in Wasser schwer löslich ist. — Auch durch Trocknen des Salzes bei hoher Temperatur erleidet es die beschriebene Umände-

ung, die schliesslich bis zur Bildung von wasserfreiem antimonsaurem Kali führen kann.

3. Saures metaantimonsaures Natron, $NaO, SbO_5, 7HO$, §. 796. entsteht, wie schon angedeutet, beim Zusammenkommen des gelösten sauren Kalisalzes mit gelösten Natron-Verbindungen als allmählig sich ausscheidender, krystallinischer, unter dem Mikroskop Quadratoktaeder bildender Niederschlag. In warmem Wasser ist der Niederschlag ziemlich löslich. Beim Kochen und starken Trocknen erleidet das Natronsalz ähnliche Veränderungen wie das Kalisalz.

Dass bei der Bildung dieses Salzes und daher auch bei der Anwendung des metaantimonsauren Kali's als Reagens auf Natronsalze weder an Ueberschuss an freiem oder kohlensaurem Kali, noch freie Säure anwesend sein darf, geht aus dem bereits Mitgetheilten zur Genüge hervor. Im ersteren Falle kann sich nämlich kein saures Salz bilden, im letzteren Falle wird das Reagens zersetzt, indem Metaantimonsäurehydrat sich abscheidet.

4. Neutrales und saures metaantimonsaures Ammoniak §. 797. verhalten sich im Allgemeinen den entsprechenden Kalisalzen analog. Sie zersetzen sich aber noch leichter als diese. Das saure Salz hat die Formel $NH_4O, SbO_5, 6HO$.

5. Die metaantimonsauren Salze der alkalischen Erden und schweren Metalloxyde sind durch doppelte Zersetzung darstellbar und unlöslich in Wasser.

Verbindungen des Antimons mit Chlor, Brom und Jod.

1. Antimonchlorür, $SbCl_3 = \begin{array}{r} 53{,}05\ Sb \\ 46{,}95\ Cl \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, auch dreifach Chlor- §. 798. antimon, Antimonbutter, in Salzsäure aufgelöst Liquor Stibii chlorati s. muriatici.

Man erhält diese Verbindung rein, wenn über pulverisirtes Antimon ein langsamer Strom Chlorgas in der Art geleitet wird, dass das Antimon stets im Ueberschuss zugegen ist; oder wenn man eine innige Mischung aus 1 Theil Antimon und 2 Theilen Quecksilberchlorid der Destillation unterwirft; am leichtesten erhält man es, wenn Antimonsulfür (Antimonium crudum) mit concentrirter Salzsäure gekocht und die erhaltene Lösung nach Verjagung der überschüssigen Salzsäure in einer Retorte destillirt wird. Um es ganz arsenfrei zu erhalten, werden die zuerst übergegangenen Antheile des Destillates beseitiget.

Das so gewonnene Antimonchlorür ist eine weisse, krystallinische (tetraeder) Masse, die schon bei + 73°,2 zu einer Flüssigkeit von 2,676 spec. Gewicht schmilzt und bei etwa 223° siedet. Es zieht aus der Luft

allmählig Wasser an und zerfliesst damit zu einer weiss getrübten Flüssigkeit. — In Wasser, welches mindestens 15 % Salzsäure enthält, löst sich das Antimonchlorür ohne Trübung auf. Die Lösung gibt beim Kochen und Destilliren anfänglich nur Salzsäure ab; erst wenn sie concentrirt wird, destillirt Antimonchlorür mit der Salzsäure und schliesslich reines, wasserfreies Chlorür über. Noch leichter löst es sich in Wasser, welches Weinsteinsäure oder saures weinsteinsaures Kali gelöst enthält. Mit reinem Wasser, oder mit solchem, welches nur wenig freie Säuren enthält, zersetzt es sich dagegen unter Ausscheidung von sogenanntem Algarothpulver. (Siehe unten.) Mit Salpetersäure zersetzt es sich in Antimonsäure oder antimonige Säure, mit Goldchlorid in metallisches Gold und Antimonchlorid. — Das wasserfreie Antimonchlorür absorbirt im geschmolzenen Zustande energisch Ammoniak und bildet mit demselben eine in höherer Temperatur zersetzbare Verbindung.

Mit den Chlormetallen der Alkalien bildet es krystallisirbare Doppelverbindungen, in denen im Allgemeinen 3 Aequiv. Chloralkalimetall auf 1 Aequiv. Antimonchlorür enthalten sind.

Das Stibium chloratum liquidum oder Liquor Stibii muriatici der Pharmakopöen ist eine Auflösung des Antimonchlorürs in Salzsäure. — Nach der preuss., östr. und bair. Pharm. wird 1 Pfund schwarzes Schwefelantimon (Antimon. crud.) mit 4—5 Pfund roher Salzsäure (am besten im Freien) so lange erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Die erkaltete Lösung wird filtrirt und (nach der preuss. Ph.) unter freiem Himmel, oder (nach der bair. Ph.) in einer mit Vorlage versehenen Retorte, so weit eingedampft, dass sie nach der bair. Pharm. ein spec. Gewicht von 1,340 bis 1,350 besitze, oder dass sie nach der preuss. Ph. 1½ Pfund betrage. Während nun das Präparat der bair. Pharm. nach Erlangung des genannten spec. Gewichtes als fertig betrachtet wird, fügt man den nach der preuss. Pharm. erhaltenen 1½ Pfund Verdampfungsrückstand wieder ein Gemisch aus 9 Unzen Salzsäure und 1½ Pfund destillirtem Wasser zu, bis das spec. Gewicht der Flüssigkeit 1,345 bis 1,350 ist. Nach der östr. Pharm. wird die erhaltene ursprüngliche Lösung im Freien bis auf ein spec. Gewicht von 1,34 bis 1,35 verdampft. Das Präparat ist in der Regel gelblich, etwas dickflüssig, ätzend, und trübt sich stark mit Wasser. — Ganz anders lässt die sächs. Pharm. das Präparat darstellen. Es werden nämlich nach ihrer Vorschrift 2 Unzen Stibium oxydulatum fuscum (ein Oxysulfür des Antimons, welches bei den Schwefelverbindungen unter dem Namen Crocus Antimonii beschrieben werden wird) und 6 Unzen trocknes Kochsalz in einer tubulirten Retorte mit Vorlage und Gasableitungsröhre, welche sämmtlich gut adaptirt und mit einem Lutum aus Gyps und Mehl wohl verstrichen sind, mit 4 Unzen rauchender Schwefelsäure, die vorher mit 2 Unzen Wasser verdünnt worden sind, destillirt, und das klare Destillat von dem geringen darin etwa vorhandenen gelbrothen Bodensatz durch Decantiren abgegossen. Es soll eine helle, gelbliche Flüssigkeit von 1,440 bis 1,450 spec. Gewicht sein.

Auch das Stibium chloratum wird nur selten, und zwar äusserlich, als Aetzmittel angewendet.

Das Präparat kann mit Blei, Kupfer, Arsen und Eisen verunreinigt sein. Man prüft es auf diese Stoffe nach den bereits angegebenen Reactionen derselben.

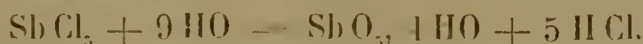
2. Basisches Antimonchlorür, Antimonoxychlorür, Al- §. 799.
garothpulver.

Unter letzterem Namen kennt man schon sehr lange den weissen
Niederschlag, welcher entsteht, wenn möglichst neutrale Lösungen von
ntimonchlorür mit vielem Wasser zusammenkommen. Je nach der Menge
es einwirkenden Wassers auf den entstandenen Niederschlag, also je
ach der Dauer des Auswaschens, besitzt derselbe eine verschiedene Zu-
ammensetzung, die durch die Formeln: $SbCl_3 + 2 SbO_3 + HO$ und
$bCl_3 + 5 SbO_3$ (oder nach Peligot durch SbO_2Cl und $SbO_2Cl +$
bO_3) ausgedrückt werden kann. Durch sehr lange fortgesetztes Waschen
eht der Niederschlag in reines chlorfreies Antimonoxyd über. Beschleu-
igt wird diese Umwandlung durch Waschen mit verdünnten Lösungen
ohlensaurer Alkalien (siehe oben §. 788), und es wird daher auch das
lgarothpulver hauptsächlich nur zur Darstellung reinen Antimonoxyds
erwendet, indem schon bei der Auflösung des Schwefelantimons in Salz-
ure, wenn man die Vorsicht gebraucht, einen kleinen Theil des Schwefel-
ntimons ungelöst zu lassen, ein grosser Theil der fremden Metalle zu-
ickbleibt, indem weiter bei dem Eindampfen der salzsauren Antimon-
lorürlösung etwaiges Chlorarsen entweicht, und indem endlich bei der
illung mit Wasser Eisen, Blei und Kupfer in Lösung bleiben.

Das gewonnene Algarothpulver selbst ist ein weisses amorphes, oder
i längerem Stehen in der sauren Flüssigkeit krystallinisches, Blättchen
er kleine Nädelchen bildendes Pulver, von widerlichem Geschmack, Er-
echen erzeugend, in Wasser schwer, in concentrirter Salzsäure leicht
lich. Beim Erhitzen schmilzt es, während die gleichfalls weissen Anti-
onpräparate, antimonige Säure und Antimonsäure, **nicht schmelzen**.

3. Antimonchlorid, $SbCl_5 = \begin{array}{r} 36{,}10\ Sb \\ 63{,}90\ Cl \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, auch Antimonsuper- §. 800.
lorid oder Fünffach-Chlorantimon genannt, entsteht, wenn
pulvertes Antimon mit einem Ueberschusse von trocknem Chlorgas be-
ndelt, und das erhaltene flüssige Product durch eine vorsichtige frac-
nirte Destillation von dem absorbirten freien Chlor befreit wird. Die
rbindung von Antimon mit Chlor erfolgt unter Feuererscheinung.

Es ist eine farblose oder schwach gelbliche, sehr flüchtige, an der
ft stark rauchende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in Salzsäure und
taantimonsäure zersetzt.



$$SbCl_5 + 9 HO = SbO_5, 4 HO + 5 HCl.$$

Mit wenig Wasser bildet das Antimonchlorid eine krystallisirbare Ver-
dung. — Wie das Antimonchlorür, so absorbirt auch das Chlorid
chlich Ammoniak und bildet damit unter starker Wärmeentwicklung
en braunen Körper, der beim Erwärmen weiss wird und bei abge-

haltener Luft ohne Veränderung sublimirt werden kann. — Auch Phosphorwasserstoffgas wird reichlich von Antimonchlorid absorbirt. Es bildet sich ein rother, mit wässrigem Ammoniak das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas liefernder Körper.

§. 801. 4. Antimonbromür, $SbBr_3$. Antimon verbrennt in Bromdampf gleichwie in Chlor. Das Product der Verbrennung ist das in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 90° schmelzende, bei 275° siedende Antimonbromür. Mit Wasser zersetzt es sich gleich dem Chlorür.

5. Antimonjodür, SbJ_3. Auch die Vereinigung von Antimon mit Jod erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung, die sogar bei grösseren Mengen bis zur Explosion sich steigern kann. Man mischt daher beide nur allmählig im Verhältniss von 1 Aequiv. Antimon auf 3 Aequiv. Jod, und destillirt dann die reine Verbindung von etwa überschüssigem Antimon ab. — Es ist ein braunrother, in dünnen Schichten oder als Pulver fast scharlachrother, krystallinischer Körper, der in höherer Temperatur schmilzt und sublimirt, oder als Flüssigkeit überdestillirt. — Mit Wasser zersetzt sich das Antimonjodür in ein unlösliches goldgelbes Oxyjodür von der Zusammensetzung $SbJ_3 + 5 SbO_3$, und in eine lösliche Verbindung: Antimonjodür-Jodwasserstoff.

6. Das Antimonfluorür, $SbFl_3$, soll dagegen in Wasser ohne Zersetzung löslich und beim Abdampfen in Krystallen darstellbar sein. Man erhält es durch Destillation von Fluorquecksilber mit gepulvertem Antimon, oder durch Auflösen von Antimonoxyd in Fluorwasserstoffsäure.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel u. s. w.

§. 802. 1. Antimonsulfür, $SbS_3 = \frac{71{,}42 \text{ Sb}}{28{,}58 \text{ S}}$, Dreifach-Schwefel-

$$\frac{}{100{,}00}$$

antimon, Antimonium crudum; Lupus metallorum der Alten.

Das rohe Schwefelantimon wird aus dem natürlich vorkommenden Antimonsulfür, dem Grauspiessglanzerz, durch aussaigerndes Schmelzen gewonnen.

Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile (Stibium sulfuratum nigrum purum), wobei, wenn ein Ueberschuss des Antimons zugegen ist, dieser wohl beim Schmelzen sich mit auflöst, ohne aber in die chemische Verbindung mit einzugehen. Auch durch Schmelzen des Antimonoxyds mit überschüssigem Schwefel lässt sich dasselbe erhalten, indem der überschüssige Schwefel dabei entweicht.

Ein Hydrat des Schwefelantimons fällt nieder, wenn Antimonoxydsalzlösungen mit überschüssigem Schwefelwasserstoff behandelt und schliesslich unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff gelinde erwärmt werden. Geschieht letzteres nicht, so ist dem Sulfür stets etwas

Oxyd beigemengt. Durch Erhitzen bis + 200° kann das Wasser vollständig ausgetrieben werden, und das vorher rothgelbe Pulver wird dabei schwarz und krystallinisch.

Das Antimonsulfür scheint nach den Versuchen von Fuchs und H. Rose in 2 verschiedenen Zuständen, einem amorphen, braunrothen, und einem krystallinischen, schwarzen, existiren zu können. Beim Schmelzen und langsamen Erkalten entsteht die krystallinische, bei raschem Abkühlen des Geschmolzenen dagegen die amorphe Modification. Doch gelingt es immer nur verhältnissmässig sehr wenig des amorphen zu erhalten. Das spec. Gewicht des krystallinischen ist 4,614 im krystallisirten und 4,641 im fein gepulverten Zustande. Das Pulver ist rein schwarz. Dagegen gibt das amorphe ein mehr oder weniger rothes Pulver von 4,28 spec. Gewicht. Das amorphe Antimonsulfür geht sowohl unter dem Einfluss einer Temperatur von + 200° C., als auch durch Einwirkung von Säuren (mit Ausnahme der Weinsäure), in das krystallinische schwarze Sulfür über. — Durch Schmelzen von krystallinischem Schwefelantimon in einem raschen Strom von Kohlensäure entsteht ein geringer Sublimat von rothem amorphem Sulfür. — Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Hydrat scheint ebenfalls die amorphe Modification zu enthalten, und ebenso möchte dieselbe in dem schön rothen, durch unterschwefligsaures Natron in sauren Brechweinstein- oder salzsauren Antimonchlorürlösungen namentlich beim Erwärmen entstehenden, mit dem Namen Antimonzinnober belegten Niederschlage enthalten sein, welcher nach M. Plessy wasserfreies reines Antimonsulfür, nach R. Wagner aber $2\,SbS_3 + SbO_3$ ist. — Endlich enthält höchst wahrscheinlich auch der Kermes mineralis (siehe unten) amorphes Schwefelantimon, indem wenigstens durch Behandlung des oxydhaltigen Kermes mit Weinsäure ein rothbraunes, sauerstofffreies Antimonsulfür erhalten werden soll.

Das durch Fällung mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagene Sulfürhydrat zersetzt sich im feuchten Zustande an der Luft allmählig, indem sich Antimonoxyd und Schwefelsäure bilden. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Antimonoxyd und Schwefelwasserstoff.

Concentrirte Salzsäure löst beim Kochen beide Modificationen des Antimonsulfürs unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in schwefelsaures Antimonoxyd. In Aetzkali, in Schwefelammonium, in Schwefelkalium u. s. w. lösen sich beide Modificationen, namentlich beim Erwärmen, leicht und reichlich auf, kaum dagegen in Aetzammoniak und fast gar nicht in kohlensaurem Ammoniak. (Unterschied von Arsensulfür.) — An das Antimonsulfür reihen sich noch an:

a) Kermes mineralis: amorphes, oxydfreies oder oxyd- §. 803.

haltiges Antimonsulfür; Pulvis Carthusianorum; braunrothes Schwefelantimon; Sulphuretum Stibii rubrum u. s. w.

Die ersten Angaben über den Mineralkermes finden sich in den Schriften von Glauber. Zwei Carthäusermönche bereiteten ihn als Geheimmittel. 1720 kaufte die französische Regierung das Geheimniss an.

Der Kermes kann auf nassem und auf trocknem Wege, er kann frei von Oxyd und oxydhaltig dargestellt werden.

α) Oxydfreien Kermes, also amorphes Antimonsulfür, erhält man $\alpha\alpha$) durch Fällen einer warmen Brechweinsteinlösung, oder einer erwärmten Lösung von Antimonchlorür in Wasser und Weinsteinsäure mit Schwefelwasserstoff, in der Art, dass Schwefelwasserstoff im Ueberschuss auf die warme Flüssigkeit einwirkt. $\beta\beta$) Man schmilzt ein Gemenge aus 8 Theilen trocknem Glaubersalz, 6 Theilen gepulvertem Schwefelantimon und 3 Theilen Holzkohle, erhält die geschmolzene Masse $^1/_4$ Stunde lang im Fluss, giesst sie in eine eiserne Schale und kocht sie nach dem Erkalten mit 30—40 Theilen destillirtem Wasser, filtrirt, setzt noch eine grössere Quantität Wasser hinzu und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. $\gamma\gamma$) Man kocht gleiche Theile reines Schwefelantimon und Aetzkali mit 15 Th. Wasser, filtrirt, verdünnt mit vielem Wasser und erwärmt mit verdünnter Schwefelsäure. $\delta\delta$) Man digerirt 1 Theil feingeriebenes Antimonsulfür mit 1 Theil kohlensaurem Kali, 1 $^1/_2$ Th. Kalkhydrat und 15 Th. Wasser in einem verschlossenen Gefässe 2 Stunden lang, fällt das mit vielem Wasser verdünnte Filtrat durch Schwefelsäure, kocht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zur Zerstörung des beigemengten Schwefelkaliums und wäscht aus. Eine weitere Methode wird unten bei der Vorschrift der sächsischen Pharmakopöe folgen.

In allen diesen Fällen ist es zur Verhütung der Oxydation beim Auswaschen geeignet, dem kalten Wasser etwas schwefelwasserstoffhaltiges Wasser beizumischen.

Bei der Bereitung des oxydfreien Kermes ist daher stets eine Hauptsache, so viel Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit zu erzeugen oder derselben zuzuführen, dass alles Antimonchlorür oder Antimonoxyd vollständig zersetzt werden kann. Wo dieses nicht der Fall ist, fällt mit dem Sulfür stets Oxyd oder unter Umständen Chlorür nieder. — Andererseits ist aber auch nicht zu übersehen, dass, im Falle die Flüssigkeit alkalisch ist oder keine freie Säure enthält, mit dem Antimonsulfür sich auch Schwefelalkalimetall niederschlagen kann, so dass man unter Umständen zwar einen oxydfreien, aber schwefelkalium- oder schwefelnatriumhaltigen Kermes producirt. Es möchte daher das gleichzeitige Waschen mit weinsäurehaltigem Wasser stets zu empfehlen sein.

Der oxydfreie Kermes ist stets etwas dunkler von Farbe, als der oxydhaltige. Er bildet mikroskopisch eine gleichförmige, aus runden,

amorphen Kügelchen bestehende Masse, während der oxydhaltige zugleich krystallinische Partikeln eingemengt enthält. Bei höherer Temperatur verliert er nur $^1/_2$ Procent Wasser, schmilzt und gibt beim langsamen Erkalten strahlig-krystallinisches Antimonsulfür mit schwarzem Strich und Pulver, während oxydhaltiger beim Schmelzen und Erkalten eine schlacken- oder glasartige Masse liefert. Auch durch längeres Zusammenstehen mit kalter Salzsäure geht der Kermes in schwarzes Sulfür über. Der oxydfreie Kermes, namentlich der aus Brechweinstein durch Schwefelwasserstoff gefällte, löst sich in 600 Th. wässrigem Ammoniak fast völlig auf, während der oxydhaltige darin fast unlöslich ist. — Durch längeres Stehen mit sehr vielem Wasser, oder schneller durch Kochen zersetzt er sich in Schwefelwasserstoff und Antimonoxyd, welches letztere sich im Wasser theilweise löst.

β) Oxydhaltigen Kermes stellt man im Allgemeinen dadurch dar, dass krystallinisches oder amorphes Antimonsulfür durch Kochen in kohlensauren Alkalien gelöst und der beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit sich bildende Niederschlag gesammelt und ausgewaschen wird. Bei dieser Auflösung bildet sich einerseits eine Verbindung von Antimonsulfür mit Schwefelalkali, andererseits eine solche von Antimonoxyd mit Alkali. Beide Verbindungen sind in der Wärme im Stande, sowohl Antimonsulfür als auch Antimonoxyd in ziemlicher Menge aufgelöst zu erhalten, während dieses in der Kälte viel weniger der Fall ist. Es scheidet sich daher beim Erkalten der Ueberschuss, und zwar je nach den relativen Mengen beider und nach der Dauer des Kaltstehens, weniger oder mehr Antimonoxyd neben amorphem Antimonsulfür ab. Je länger man stehen lässt, desto reicher wird das beim Erkalten ausgeschiedene Präparat an Oxyd. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron wird es ebenfalls reicher an Oxyd, als bei der des kohlensauren Kali's, da Antimonoxyd-Natron weniger löslich ist, als Antimonoxyd-Kali. Meistens enthält der Niederschlag im ersteren Falle daher auch Natron neben Antimonsulfür und Antimonoxyd. — Wird die Flüssigkeit, welche beim Erkalten oxydhaltigen Kermes ausgeschieden hat, nach Entfernung dieses letzteren mit neuen Quantitäten von Schwefelantimon gekocht, so löst sie wieder von demselben auf, scheidet das Gelöste beim Erkalten ab u. s. f.

Um z. B. einen solchen oxydhaltigen Kermes zu erhalten, kocht man 1 Theil graues Schwefelantimon mit 20 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron und 200 Th. Wasser. Der niederfallende Kermes enthält etwa 30 % Antimonoxyd. — Oder man kocht frisch niedergeschlagenen oxydfreien Kermes mit einer Auflösung von 1 Theil kohlensaurem Natron in 34 Theilen Wasser 1 Stunde lang und lässt die klar abgegossene Lösung erkalten; darauf kocht man mit der vom ausgeschiedenen Kermes abgegossenen Flüssigkeit eine zweite Portion des oxydfreien

Kermes u. s. f. Der oxydfreie Kermes wird dabei zum oxydhaltigen, in der Art, dass etwa auf 1 Aequiv. SbO_3 2 Aequiv. SbS_3 kommen, ohne dass aber beide in chemischer Verbindung wären. Auch enthält der letztere 1 — 1 1/2 p. C. Natron. Man kann anstatt kohlensauren Alkali's auch Aetzkali oder Aetznatron zum Kochen anwenden. Von diesem nimmt man dann verhältnissmässig weniger, und leitet, um mehr Kermes zu erhalten, durch die filtrirte Flüssigkeit Kohlensäure. Oder man schmilzt 4 Theile Antimonsulfür mit 1 Theil trocknem kohlensaurem Natron und giesst die geschmolzene Masse in eine eiserne Pfanne. Man pulverisirt dieselbe, trägt das Pulver in eine kochende Lösung von 2 Th. kohlensaurem Natron in 16 Th. Wasser und filtrirt heiss. Beim Erkalten setzt sich der Kermes ab.

Es ist klar, dass je nach der verschiedenen Bereitungsweise ein verschieden zusammengesetztes und daher auch verschieden aussehendes und sich verhaltendes Präparat gewonnen werden wird. Aller oxydhaltige Kermes gibt beim Behandeln mit verdünnter Weinsäure Antimonoxyd ab und wird dadurch dunkler von Farbe. In concentrirter Salzsäure löst er sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf.

Die Pharmakopöen führen meistens den oxydhaltigen als officinell auf. Nur die sächsische Pharm. gibt eine Vorschrift zur Darstellung von oxydfreiem. Nach dieser Pharmakopöe werden 50 Drachmen krystallisirtes Fünffach-Schwefelantimon-Schwefelnatrium in 64 Unzen kochenden Wassers gelöst, dazu 2 Unzen aufs Feinste gepulvertes Antimonium crudum gebracht und diese Mischung in einem eisernen Kessel zwei Stunden lang unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht, filtrirt, mit dem 6fachen Volum Wasser und hierauf allmählig mit so viel verdünnter Salzsäure gemischt, dass dieselbe schliesslich in geringem Ueberschusse zugegen ist.

Die Vorschriften der bairischen, preussischen und östreichischen Pharm. sind fast ganz identisch: 2 Pfund krystallisirtes kohlensaures Natron werden in einem eisernen Kessel in 20 Pfund Wasser kochend gelöst, der erhaltenen Auflösung eine Unze höchst fein gepulvertes schwarzes Antimonsulfür zugesetzt und das Kochen noch etwa 2 Stunden lang fortgesetzt, unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Die Flüssigkeit wird sodann kochend in ein Gefäss, welches etwas heisses Wasser enthält, filtrirt. Der nach dem Erkalten gebildete Niederschlag wird auf einem Filter so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis rothes Lacmuspapier nicht mehr gebläut wird, dann im Dunkeln getrocknet und aufbewahrt.

Zur Prüfung des Kermes auf Arsenik schüttelt man denselben entweder mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, oder doppelt kohlensaurem Natron, filtrirt und setzt Salzsäure zu. Entsteht ein hellgelber Niederschlag, so ist Arsen zugegen; oder man schmilzt denselben mit 4 Theilen salpetersaurem Natron in der Art zusammen, dass man das Gemenge beider in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel einträgt und schliesslich das Ganze noch etwas schmelzen lässt. Die mit Wasser behandelte Masse wird filtrirt und in dem Filtrat das Arsenik nach S. 218 nachgewiesen.

An den Kermes reihen sich noch einige andere obsolet gewordene Präparate an, die gleichfalls Antimonsulfür neben Antimonoxyd u. s. w. enthalten, nämlich:

b) die Spiessglanzleber, Hepar Antimonii, ein Gemenge aus Antimonsulfür-Schwefelkalium und Antimonoxyd-Kali, welches durch Zusammenschmelzen von Antimonsulfür mit kohlensaurem Kali oder Natron, oder mit schwefelsaurem Kali und Kohle, oder mit Salpeter als dunkelbraune, alkalisch reagirende Masse erhalten wird, und je nach dem relativen Verhältniss des Antimonsulfürs und des kohlensauren oder salpetersauren Alkali's, und der Anwesenheit von Kohle oxydfrei oder oxydhaltig ausfällt. Im ersteren Falle bildet sich dann leicht auch metallisches Antimon. §. 804.

Eine Varietät der Hepar Antimonii ist die Calcaria sulfurato-stibiata der sächsischen Pharmakopöe, die durch Glühen von 16 Unzen Austernschalen mit 4 Unzen Schwefelantimon und eben so viel Schwefel erhalten wird, und als Antimonsulfid-Schwefelcalcium angesehen werden kann.

c) Der Crocus Antimonii s. Metallorum, Spiessglanzsaffran, gehört gleichfalls mit zu den ältesten bekannten Präparaten des Antimons und wurde schon von Basil. Valentinus beschrieben. §. 805.

Wird ein feingepulvertes Gemenge gleicher Theile Schwefelantimon und Salpeter mit einer glühenden Kohle angezündet, so verbrennt dasselbe unter Bildung einer geschmolzenen braunen Masse von Hepar Antimonii. Wird diese Spiessglanzleber gepulvert und mit heissem Wasser ausgelaugt, so hinterbleibt Crocus Antimonii. — Sehr rein erhält man den Crocus auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Kermes mittelst verdünnter Kalilauge und Schwefelantimon.

Nur die sächs. Pharm. führt den Crocus noch unter ihren Präparaten unter dem unpassenden Namen Stibium oxydulatum fuscum auf und lässt denselben aus gleichen Theilen Schwefelantimon und Salpeter wie oben angeführt bereiten.

Der Crocus ist ein veränderliches Gemenge von Schwefelantimon und Antimonoxyd, Kali oder Natron, und bildet ein mehr oder minder braungelbes oder rostfarbiges Pulver. Er ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Salzsäure.

d) Vitrum Antimonii, Spiessglanzglas, wurde durch Rösten von Antimonium crudum an der Luft, Schmelzen des entstandenen Gemenges von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, und Ausgiessen in kalte eiserne Schüsseln dargestellt. — Dunkelgelbe bis braunrothe durchscheinende Masse von muschligem Bruch. Bei sehr langsamem Erkalten bekommt sie krystallinischen Bruch. §. 806.

e) Regulus Antimonii medicinalis oder Rubinus Antimonii wurde durch Schmelzen von 5 Theilen Antimon. crudum mit 1 Theil Weinstein oder $1/2$ Theil kohlensaurem Kali (oft auch noch unter Zusatz von Kochsalz) erhalten, wobei man die obere, aus Schwefelantimon-Schwefelkalium bestehende Schichte mechanisch abtrennte. Es war eine schwarzbraune Masse von muschligem Bruch, gab ein rothes Pulver und bestand aus amorphem Schwefelantimon mit wenig Antimonoxyd. §. 807.

§. 808. 2. Antimonsulfid, $SbS_5 = \frac{60,00\ Sb \quad 40,00\ S}{100,00}$, Sulfur Antimonii auratum, Sulfur stibiatum aurantiacum, Goldschwefel, Fünffach-Schwefelantimon u. s. w. (Vielleicht nur ein Gemenge von amorphem Antimonsulfür und Schwefel.)

Auch dieses Präparat kannte schon, wenn auch noch nicht rein, Basil. Valentinus. Seine Darstellungsweise beschrieb zuerst Glauber.

Auch für die Darstellung dieses Präparates existirten und existiren noch eine Menge Vorschriften. Erst durch die Entdeckung des Schlippe'schen Salzes (siehe unten) bekamen diese Methoden eine rationelle Grundlage.

Im Allgemeinen beruht seine Gewinnung darauf, entweder dem Antimonsulfür noch 2 Aequiv. Schwefel zuzuführen, dasselbe in dieser Schweflungsstufe an Schwefelalkalimetall gebunden löslich zu machen und nun durch Zusatz einer Säure zu zersetzen; oder Antimonsäure oder Antimonchlorid in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen. Letzteres geschieht am besten bei Anwesenheit von Weinsäure.

Um die Verbindung von Fünffach-Schwefelantimon mit einem Schwefelalkalimetall, die bei ihrer Zersetzung mit Säuren das Antimonsulfid liefert, zu erzeugen, wird entweder Antimonsulfür mit ätzenden Alkalien (oder kohlensauren Alkalien und Aetzkalk) und Schwefel gekocht, oder es wird Antimonsulfür mit Schwefel und kohlensaurem Alkali geschmolzen, oder es wird Antimonsulfür mit schwefelsaurem Alkali und Kohle geglüht. Die geglühte Masse wird sodann in Wasser aufgelöst.

Am reinsten wird das Präparat, wenn in allen diesen Fällen zuerst die entstandene Verbindung $SbS_5 + 3\,NaS$ krystallisirt dargestellt, und die erhaltenen Krystalle, in Wasser gelöst, mittelst Säure zersetzt werden.

In dieser Weise lassen es auch die Pharmakopöen bereiten. und es werden hierbei nach der preuss. und bair. Pharm. 3 Pfund krystallisirtes kohlensaures Natron in einem eisernen Kessel in 15 Pfund Wasser gelöst und dazu unter fortwährendem Umrühren ein, aus einem Pfund frisch gebranntem Kalk und 3—6 Pfund Wasser angerührter Brei, sodann 2 Pfund fein geschlämmtes schwarzes Antimonsulfür und 4 Unzen Flores sulfuris gesetzt. Man kocht nun diese Mischung 1½ Stunden, bis die graue Farbe ganz verschwunden ist, wobei das verdunstete Wasser fortwährend ersetzt wird. Nach dieser Zeit filtrirt man. kocht den unlöslichen Rückstand nochmals mit 6 Pfund Wasser aus, und dampft die vereinigten Filtrate zur Krystallisation ein. Die erhaltenen Krystalle werden, nachdem die Mutterlauge davon abgegossen ist, mit Wasser, dem $\frac{1}{20}$ Aetznatronlauge zugesetzt wurde, schnell ausgewaschen und dann zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Von diesen Krystallen wird 1 Pfund in 5 Pfunden Wasser aufgelöst, die filtrirte Lösung noch mit 25 Pfunden Wasser verdünnt und hierauf unter Umrühren eine Mischung aus 4½ Unzen roher Schwefelsäure und 8 Pfunden Wasser hinzugegossen. — Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, anfangs mit gewöhnlichem, zuletzt mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst, bei einer Tem-

peratur von etwa 20° R. im Dunkeln getrocknet, und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt.

Auch die östr. Pharm. schreibt im Ganzen dasselbe Verfahren vor, nur lässt dieselbe $1\frac{1}{2}$ Pfund kohlensaures Natron in 20 Pfund Wasser lösen und, nach Zusatz von einem aus 1 Pfund gebranntem Kalk und 6 Pfund Wasser bereiteten Brei, $\frac{1}{2}$ Pfund Schwefel und nur $1\frac{1}{2}$ Pfund gepulvertes schwarzes Schwefelantimon zusetzen, und den Rückstand nicht noch einmal auskochen.

Von den nach dem Abheben und Eindampfen der Lösung erhaltenen Krystallen werden 10 Unzen in 5 Pfund destillirtem Wasser gelöst und mit einer Mischung aus 3 Unzen concentrirter reiner Schwefelsäure und 10 Pfund destillirtem Wasser gefällt.

Die sächs. Pharm. lässt 6 Unzen zerfallenes Glaubersalz mit 1 Unze Russ zusammenschmelzen, bis zum Aufhören des Schäumens, und das so gewonnene Schwefelnatrium in ein eisernes Gefäss ausgiessen. Nach dem Pulverisiren wird es in der 6fachen Menge Wassers gelöst und nach Zusatz von 7 Drachmen gewaschener Schwefelblumen und $4\frac{1}{2}$ Drachmen Antimonium crudum eine halbe Stunde gekocht, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen, in destillirtem Wasser q. s. gelöst und der Lösung so lange verdünnte Salzsäure zugesetzt, als noch Niederschlag erfolgt.

In allen diesen Fällen wird die entstandene Verbindung $3\,NaS + SbS_5$ durch Zumischung von Säure zersetzt:



$$(3\,NaS + SbS_5) + 3\,(SO_3, HO) = 3\,(NaO, SO_3) + SbS_5 + 3\,HS.$$

Das reine Antimonsulfid ist ein orangerothes Pulver, ohne Geruch, von schwach schwefelwasserstoffigem Geschmack. Es ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich dagegen unter theilweiser Zersetzung in Ammoniak, Kali oder Natron, noch leichter und vollständiger in alkalischen Schwefelmetallen, mit denen es chemische Verbindungen bildet, in denen das Antimonsulfid die Stelle der Säure vertritt, sogenannte Schwefelsalze bildend.

Schon beim Siedepunkt des Schwefels verliert das Antimonsulfid 2 Aequiv. Schwefel und es hinterbleibt Antimonsulfür. Auch durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff oder erhitztem Terpentinöl kann ihm ein Theil seines Schwefels entzogen werden. Kalte concentrirte Salzsäure färbt es grau (Bildung von krystallinischem Antimonsulfür?), kochende Salzsäure löst es unter Abscheidung von Schwefel, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Antimonchlorür.

Bei der Prüfung des officinellen Goldschwefels ist hauptsächlich auf Folgendes Rücksicht zu nehmen: a) Ob derselbe nicht überschüssigen Schwefel enthalte. Dieses kann der Fall sein, wenn, anstatt krystallisirten Schlippe'schen Salzes, die rohe Auflösung des Antimonsulfürs in Natronlauge und Schwefel zur Darstellung diente, wobei Mehrfach-Schwefelalkalien neben dem Antimonsulfür in der Lösung waren und sich bei der Fällung mit Säure Lac sulfuris zumischte. Man erkennt einen solchen Schwefelüberschuss bei der Behandlung des Sulfur auratum mit Ammoniak, wobei der Schwefel ungelöst bleibt. b) Ob der Goldschwefel nicht Antimonoxyd enthalte. Dieses kann durch eine ungenügende Menge von Schwefel bei der Kochung mit kaustischem Alkali, und durch eine ungenügende Menge von Säure bei der Ausfällung bedingt sein. In diesem Falle bleibt bei der Behandlung mit Ammoniak Kermes zurück. — c) Auf Arsenik prüft man den Goldschwefel durch Verpuffen mit salpetersaurem Natron,

Auslaugen mit Wasser und Behandeln der wässrigen Lösung nach S. 218. d) Absichtliche Verfälschungen mit Eisenoxyd, mit Ziegelmehl u. s. w. wird man durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure eben so leicht erkennen, als einen etwaigen Gehalt an Kupfer und Blei, wenn man mit der erhaltenen Lösung die betreffenden Reactionen auf diese Metalle vornimmt. e) Endlich hat man sich auch zu überzeugen, ob beim Digeriren mit destillirtem Wasser nicht Schwefelsäure, Salzsäure, Kalk u. s. w. gelöst werden.

Unter den Verbindungen des Antimonsulfids ist insbesondere des schon oben erwähnten Schlippe'schen Salzes, des

§. 809. Antimonsulfid-Schwefelnatriums, $3\,NaS, SbS_5 + 18\,HO$, auch Fünffach-Schwefelantimonnatrium, Antimonpersulfidnatrium u. s. w. genannt, noch kurz zu gedenken.

Die Art seiner Darstellung ist bereits bei den Vorschriften der Pharmakopöen zur Darstellung des Goldschwefels ausführlich mitgetheilt.

Es bildet blassgelbe Tetraeder mit abgestumpften Ecken, die im feuchten Zustande oder in Auflösung an der Luft sich bald mit einer Rinde oder Haut von Kermes bedecken. Die Krystalle besitzen einen widerlichen schwefligen und metallischen Geschmack und lösen sich in 3 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder in 1 Thl. kochendem.

Auch mit Schwefelkalium bildet das Fünffach-Schwefelantimon eine analoge Verbindung. Es ist eine krystallinische, körnige oder strahlige Masse, die jedoch schnell zerfliesst und Kermes abscheidet.

Antimon mit Wasserstoff.

§. 810. Das Antimon theilt mit den nichtmetallischen Elementen, und insbesondere mit dem Arsen, dem es auch in anderen Beziehungen sehr ähnlich sich verhält, die Eigenthümlichkeit, sich mit Wasserstoff zu einer äusserst flüchtigen, gasförmigen Verbindung zu vereinigen. Das Antimon wird daher auch wegen seiner vielfachen Uebereinstimmung mit dem Arsen, Tellur und zum Theil mit dem Schwefel und Selen, von manchen Chemikern zu den Nichtmetallen gezählt, obschon es sich von diesen wieder durch die Fähigkeit, ein basisches Oxyd zu bilden, auffallend unterscheidet.

Im reinen Zustande ist dieses Antimonwasserstoffgas bis jetzt noch nicht erhalten worden, sondern nur mehr oder minder gemengt mit freiem Wasserstoff. Es bildet sich stets, wenn Antimon oder eines seiner Oxyde, oder eine Chlorverbindung desselben in einer Flüssigkeit vorhanden ist, in welcher sich Wasserstoff im Status nascens befindet.

Am reichlichsten entwickelt es sich bei der Zersetzung von Antimonkalium (siehe unten). Das aus Legirungen von Zink und Antimon mit Salzsäure entwickelte Gas enthält, selbst wenn der Flüssigkeit noch Antimonchlorür zugesetzt oder Antimonoxyd in derselben suspendirt wird, doch immer nur einige Procente Antimonwasserstoffgas neben dem freien

'asserstoff, der sich entwickelt. Die grösste Menge des Antimons scheidet
ch dabei in der Flüssigkeit metallisch aus. (Schiel.)

Man hat die Zusammensetzung des Antimonwasserstoffs nach Ver-
ichen von Lassaigne zu SbH_3 angenommen.

Das so erhaltene, mit freiem Wasserstoff gemischte Antimonwasser-
offgas ist farblos, besitzt einen schwachen, aber Ekel erregenden Ge-
ich, wird von Wasser kaum absorbirt, dagegen reichlich und unter
rsetzung von Chlorwasser oder von einem Wasser, in welchem Jod
spendirt ist. Bei mehrtägigem Aufbewahren des Gases über Wasser
heidet sich aus demselben Antimon ab und bedeckt die Wände des
ases und die Oberfläche des Wassers. Eine Auflösung von salpeter-
urem Silberoxyd fällt alles Antimon als schwarzes Antimonsilber. —
is Antimonwasserstoffgas brennt angezündet mit blassblaugrüner, weisse
impfe von Antimonoxyd bildender Flamme. Lässt man die Flamme in
iem geräumigen Kolben oder unter einer Glasglocke brennen, so kann
s sich bildende Antimonoxyd gesammelt und dann gelöst werden. Hält
in in die Flamme einen kalten Porzellanscherben, so beschlägt sich
rselbe mit einem schwarzen Fleck, der je nach der Temperatur des
rzellans matt oder glänzend ist und durch unterchlorigsaure Natron-
ung nicht verschwindet. Erhitzt man die Glasröhre, durch die das
is strömt, zum Glühen, so beschlägt sich dieselbe mit schön metallisch
inzendem Antimon, welches beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu
einen glänzenden Kügelchen schmilzt und sich dann, ohne Knoblauch-
ruch zu entwickeln, verflüchtigt. (Vergl. ferner S. 221.)

Verbindungen des Antimons mit Metallen.

1. Antimonkalium erhält man durch Glühen von Brechwein- §. 811.
in (weinsaurem Antimonoxyd-Kali) als pyrophorische schwarze Masse;
stet man den Brechweinstein aber vorher, bis er zum Glimmen kommt,
er mischt man dem ungerösteten $^1/_{10}$ Salpeter zu und glüht, so erhält
in die Verbindung in compacterem Zustande. Am besten ist es, nach
n Angaben von Löwig und Schweizer, 5 Theile rohen Weinstein
t 4 Th. Antimon anfangs langsam im bedeckten Tiegel bis zur Ver-
hlung des Weinsteins zu erhitzen, dann 1 Stunde lang weissglühend
erhalten und im luftdicht verschlossenen Ofen langsam erkalten zu
sen. Man erhält so einen krystallinischen Regulus mit 12 p. C. Kalium,
lcher das Wasser heftig zersetzt, sich aber an der Luft nur langsam
ydirt, beim Zerreiben zu Pulver sich erhitzt und entzündet, was aber
rch Zumischung von 2—3 Th. Quarzsand verhütet werden kann.

Aehnlich verhält sich Antimonnatrium.

2. Das Antimon legirt sich mit Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Wis- §. 812.
uth, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium und Zinn.

Es ertheilt diesen Metallen in der Regel mehr Härte und Sprödigkeit. Am häufigsten wird die Legirung aus 4 Th. Blei und 1 Th. Antimon dargestellt, die zu den Buchdruckerlettern dient. Anstatt dieser Bleiantimonlegirung ist in der neuesten Zeit eine aus 75 Zinn und 25 Antimon, ferner eine aus 100 Blei, 30 Antimon, 20 Zinn, 8 Nickel, 5 Kobalt, 8 Kupfer und 2 Wismuth vorgeschlagen worden.

Analytisches Verhalten des Antimons und seiner Verbindungen.

§. 813. 1. Das Verhalten des Antimons als Metall, die Prüfung auf seine Reinheit, und das Verhalten seiner hauptsächlichsten Verbindungen ist im Vorstehenden bereits ausführlich mitgetheilt, so dass die Erkennung dieser Präparate mit Berücksichtigung der noch zu beschreibenden Reactionen der gelösten Antimon-Verbindungen u. s. w. leicht vorgenommen werden kann.

2. Gelöste Antimonoxydverbindungen geben mit folgenden Stoffen charakteristische Reactionen:

a) Wasser zerlegt die, nicht zu viel freie Salzsäure enthaltenden Lösungen in unlösliche basische und lösliche saure Verbindungen. Weinsäure löst die Niederschläge leicht auf.

b) Schwefelwasserstoff erzeugt in angesäuerten Lösungen des Antimonoxyds oder Chlorids einen orangerothen Niederschlag von amorphem Antimonsulfür, welcher in concentrirter, namentlich kochender Salzsäure löslich ist, und ebenso von Schwefelkalium, Schwefelammonium, ferner von Aetzkali oder Aetzammoniak, nicht aber von kohlensaurem Ammoniak (wenn dasselbe frei von Aetzammoniak ist) aufgelöst wird. — Concentrirte Salpetersäure löst den Niederschlag selbst beim Kochen nicht auf, zersetzt ihn aber unter Entwicklung von Untersalpetersäure in Antimonoxyd und Schwefelsäure. — Beim Schmelzen mit salpetersauren Alkalien entstehen antimonsaure und schwefelsaure Salze, von denen das antimonsaure Natron in kaltem Wasser, namentlich bei Weingeistzusatz, sehr schwer löslich ist. — Beim Schmelzen mit Cyankalium bildet sich metallisches Antimon und Rhodankalium nebst Schwefelantimon-Schwefelkalium. Das metallische Antimon sublimirt in diesem Falle nicht, wenn nicht die Zerlegung in Wasserstoffgas stattfindet.

c) Unterschwefligsaures Natron fällt, namentlich beim Erwärmen, schwach angesäuerte Lösungen des Antimonoxyds sehr schön dunkelroth (Antimonzinnober). Der Niederschlag verhält sich wie der in b, enthält aber zugleich Antimonoxyd. (Siehe oben §. 802.)

d) Schwefelammonium fällt aus sauren Lösungen ein mehr oder weniger freien Schwefel enthaltendes, daher in der Regel mehr rothgelb gefärbtes Schwefelantimon. (In neutralen Brechweinsteinlösungen

ntsteht weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch unterschwefligsaures atron, noch durch Schwefelammonium ein Niederschlag.

e) Jodkalium, Stärkmehl und Salzsäure bewirken in reinen ntimonoxydlösungen ausser einer gelblichen Färbung keine Veränderung, amentlich keine violette Färbung; dagegen wird durch freies Jod das ntimonoxyd in alkalischen Lösungen in Antimonsäure übergeführt. (Vgl. . 815, 1.)

f) Kaustisches Kali, Natron oder Ammoniak, ferner kohensaure Alkalien, fällen aus sauren Lösungen weisses Antimonxyd. Ein Ueberschuss von kaustischem Kali oder Natron, nicht aber n Ammoniak, löst den Niederschlag schon in der Kälte wieder auf; ohlensaures Kali löst ihn beim Erwärmen.

g) Oxalsäure fällt bei Abwesenheit von Weinsäure aus einer salzuren Lösung nach und nach alles Antimonoxyd.

h) Goldchlorid wird durch eine salzsaure Lösung des Antimonxyds unter Fällung von metallischem Gold und Bildung von Antimonure vollständig zersetzt. Die Antimonsäure bleibt, im Falle Salzsäure genügender Menge zugegen ist, gelöst.



$$2\,AuCl_3 + 3\,SbO_3 + 6\,HO = 2\,Au + 3\,SbO_5 + 6\,HCl.$$

i) Eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem ilberoxyd bewirkt unter Ausscheidung von schwarzem Silberxydul die Umwandlung des Antimonoxyds in Antimonsäure ebenfalls.

k) Metallisches Zink schlägt aus sauren Auflösungen das Antion als schwarzes Metallpulver nieder. Bei Anwesenheit von freier Salzure entwickelt sich zugleich etwas Antimonwasserstoffgas. — Diese Retion wird nach Fresenius sehr empfindlich, wenn man die saure ntimonlösung in ein Platinschälchen giesst und das Zink hineinlegt. Das atin färbt sich dabei schwarz. Durch kalte Salzsäure verschwindet der hwarze Beleg nicht, wohl aber durch Salpetersäure bei gelindem Erwärmen.

l) Aus verdünnten Antimonlösungen kann durch Zusatz von Zink d Schwefelsäure oder Salzsäure Antimonwasserstoff entwickelt und, wie en §. 810 und früher S. 221 gezeigt wurde, die Anwesenheit des Antions in dem entwickelten Gase erkannt werden. Man bedient sich dai am besten des Marsh'schen Apparates (S. 220, Fig 53).

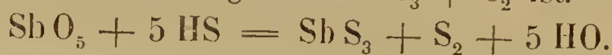
m) Trockne Antimon-Verbindungen, daher auch die Niederschläge it Schwefelwasserstoff u. s. w. geben mit Soda und Cyankalium vor dem othrohr auf der Kohle spröde Metallkörner.

Werden solche Mischungen aus Schwefelantimon u. s. w. mit Cyanlium und Soda in einer Reductionsröhre geglüht, so bleibt das reeirte Antimon, ohne zu sublimiren, in der Kugel oder am Boden des asröhrchens. Dasselbe ist der Fall, wenn die Reduction in einem rome von Kohlensäure in dem Apparate Fig. 52 vorgenommen wird,

während Arsen in diesen Fällen in den höheren, kälteren Theil der Röhre sublimirt. — Wird dagegen die Reduction in einem Strome von Wasserstoffgas vorgenommen, z. B. in dem Apparat Fig. 52, in welchem anstatt Kohlensäure Wasserstoff entwickelt wird, so findet sich das Antimon ebenfalls in dem vorderen, kälteren Theil der Röhre als Metallanflug.

3. Antimonsäure an Kali gebunden wird in Auflösungen durch Natronsalze, aber auch durch Kalk-, Baryt- und andere Metallsalze, unter den oben §. 794 besprochenen Bedingungen gefällt. Durch verdünnte Säuren wird Antimonsäure als weisser Niederschlag ausgeschieden. In einem Ueberschusse von Salzsäure oder Weinsäure ist dieser Niederschlag löslich, und diese Lösung sowohl, als die des sauren Antimonchlorids, gibt folgende Reactionen.

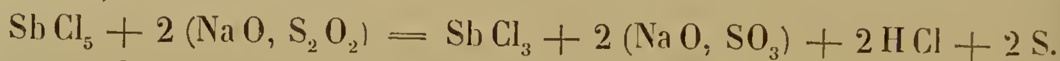
a) Schwefelwasserstoff gibt einen gelbrothen Niederschlag, der wahrscheinlich nur ein Gemenge aus $SbS_3 + S_2$ ist.



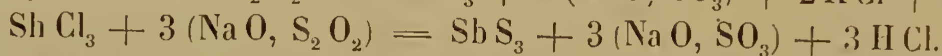
$$SbO_5 + 5\,HS = SbS_3 + S_2 + 5\,HO.$$

Der Niederschlag ist in concentrirter Salzsäure unter Ausscheidung von Schwefel löslich. Er löst sich in Schwefelammonium, Ammoniak, Kali u. s. w.

b) Unterschwefligsaures Natron gibt anfänglich keinen Niederschlag, später scheidet sich Schwefel ab und schliesslich entsteht amorphes Antimonsulfür, verbunden mit etwas Antimonoxyd (Antimonzinnober).



$$SbCl_5 + 2\,(NaO,\ S_2O_2) = SbCl_3 + 2\,(NaO,\ SO_3) + 2\,HCl + 2\,S.$$



$$SbCl_3 + 3\,(NaO,\ S_2O_2) = SbS_3 + 3\,(NaO,\ SO_3) + 3\,HCl.$$

c) Kaustische und kohlensaure Alkalien schlagen aus sauren Lösungen des Antimonchlorids weisses Antimonsäurehydrat, löslich in einem Ueberschuss von Kalihydrat, nieder.

d) Goldchloridlösung wird von Antimonsäure oder Antimonchloridlösung nicht reducirt; salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak gibt damit keinen schwarzen, sondern einen gelblich-weissen Niederschlag.

e) Schwefelsaure Magnesia gibt in den Lösungen der Antimonsäure, bei einer genügenden Menge von anwesender Weinsteinsäure und von Ammoniak, selbst nach längerem Stehen keine Fällung. (Unterschied von Arsensäure.)

f) Jodkalium und Salzsäure mit Antimonsäure zusammenkommend geben freies Jod, was durch Amylon wie gewöhnlich erkannt werden kann.



$$SbO_5 + 5\,KaJ + 5\,HCl = SbJ_3 + 5\,KaCl + 5\,HO + 2\,J.$$

4. Antimonsaures Antimonoxyd zeigt in Salzsäure gelöst die Reactionen von 2 und 3. Namentlich gibt dasselbe mit Wasser angerührt beim Befeuchten und gelinden Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak eine schwarze Färbung.

5. Die Diagnose des krystallinischen, so wie des amorphen Antimonsulfürs, des Kermes, Crocus, des Sulphur auratum, ist mit Beachtung des oben in den §§. 802—808 darüber Mitgetheilten leicht. Alle geben mit concentrirter Salzsäure erwärmt Schwefelwasserstoff, beim Sulphur auratum scheidet sich zugleich unlöslicher Schwefel ab, die salzsaure Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser, Weinsäure löst die Trübung oder den Niederschlag auf, die saure Lösung gibt die sub 2 aufgeführten Reactionen u. s. w.

Die quantitative Bestimmung des Antimons geschieht entweder als Antimonsulfür oder als antimonsaures Antimonoxyd. Meistens geht die Fällung als Antimonsulfür voraus, indem man die stark verdünnte, nicht zu viel freie Salzsäure, sondern lieber freie Weinsäure enthaltende Lösung einem Strome von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas aussetzt. Nach Fresenius soll dies in einem geschlossenen Kolben geschehen, durch dessen Kork die, Schwefelwasserstoff zuführende Gasröhre bis auf den Boden des Glases reicht; die den Ueberschuss des Gases abführende Röhre ist nach abwärts gebogen und mündet in Wasser. Hat man in dieser Weise die Flüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoff bei Luftabschluss gesättigt, so leitet man mittelst derselben Röhren so lange Kohlensäure durch die Lösung, bis der Ueberschuss des absorbirten Schwefelwasserstoffs, in welchem etwas Schwefelantimon löslich ist, entfernt ist. Man filtrirt den Niederschlag möglichst rasch ab, um ihn so kurz als möglich mit der Luft in Berührung zu lassen, wäscht mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelwasserstoff zugesetzt werden, aus, trocknet und wiegt. Im Falle die Lösung nur Antimonchlorür oder Antimonoxyd enthielt, ist der bei 100° getrocknete Niederschlag reines Antimonsulfür mit etwa 2,5 p. C. Wasser. Enthielt aber die Lösung neben Antimonchlorür auch noch Antimonchlorid oder Antimonsäure, oder andere, den Schwefelwasserstoff zerlegende und Schwefel aus demselben frei machende Verbindungen, z. B. Eisenoxyd, Salpetersäure, Königswasser u. dgl., dann ist ihm auch noch freier Schwefel beigemengt. In diesen Fällen ist es am zweckmässigsten, den Niederschlag noch einmal in reiner kochender Salzsäure zu lösen, von dem unlöslich bleibenden freien Schwefel abzufiltriren und diese Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser abermals wie oben zu fällen. §. 814.

Will man den Niederschlag wasserfrei wiegen, so muss das Trocknen in einer Kohlensäureatmosphäre bei einer Temperatur von etwa 220° C. vorgenommen werden, bis der Niederschlag vollkommen schwarz geworden ist. Auf letztere Weise lässt sich selbst, bei etwas stärkerem Erhitzen, der mechanisch beigemengte Schwefel austreiben.

Anstatt das Antimonsulfür als solches zu wiegen, ist es nach Bunsen besser, dasselbe in antimonsaures Antimonoxyd umzuwandeln,

indem man dasselbe entweder mit rauchender Salpetersäure oder mit gefälltem Quecksilberoxyd zusammenbringt und anfangs gelinde, später scharf glüht. Freier Schwefel muss aber im letzteren Falle möglichst vermieden oder Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden, indem sonst Verpuffung und Verlust entsteht.

Indirect lässt sich das Antimonchlorür bestimmen durch die Menge von Gold, welche dasselbe aus einer Auflösung von Goldchlorid-Chlornatrium auszufällen im Stande ist. Die Flüssigkeit muss aber in diesem Falle einen ziemlichen Ueberschuss von freier Salzsäure enthalten, damit keine Antimonsäure sich krystallinisch ausscheide, und muss längere Zeit an einem mässig warmen Orte stehen. — Die Zersetzung und mithin auch die Berechnung findet statt nach der Formel:

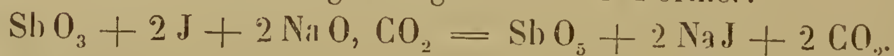


$$2\,Au\,Cl_3 + 3\,Sb\,Cl_3 = 4\,Au + 3\,Sb\,Cl_5.$$

Das reducirte Gold wird mit Salzsäure ausgekocht, geglüht und gewogen.

§. 815. Zur maassanalytischen Bestimmung des Antimons sind folgende, auf die Ueberführung des Antimonoxyds in Antimonsäure gegründete Methoden vorgeschlagen worden:

1. Man verwandelt nach Mohr das Antimonoxyd mit Hülfe weinsteinsaurer Alkalien und doppeltkohlensauren Natrons, also in alkalischer Lösung, durch Zusatz von titrirter Jodlösung (siehe S. 158, b) in Antimonsäure. Die Umwandlung erfolgt nach der Formel:



$$Sb\,O_3 + 2\,J + 2\,Na\,O,\,CO_2 = Sb\,O_5 + 2\,Na\,J + 2\,CO_2.$$

Die Probe der vollendeten Oxydation liegt in dem Auftreten der Jodamylon-Reaction, die sich an zugesetztem Stärkekleister zu erkennen gibt. — Die blaue Färbung des Jodamylons verschwindet nach einigem Stehen wieder, was aber nicht beachtet zu werden braucht, indem nur der Eintrittspunkt als Maassstab gilt. Einfachkohlensaures Natron anstatt des doppeltkohlensauren anzuwenden, ist nach Fresenius nicht zweckmässig, weil dieses schon für sich Jod bindet. — Die Resultate sind sehr gut, wenn nach Fresenius die Quantitäten des doppeltkohlensauren Natrons nicht zu gering genommen werden. Man muss nach demselben auf 0,1 Grmm. $Sb\,O_3$ wenigstens 20 C.-C. kalt gesättigte Lösung von doppeltkohlensaurem Natron anwenden.

Weniger genaue Resultate erhält man nach den Methoden von Kessler und Streng.

2. Nach Kessler soll das Antimonoxyd in salzsaurer Lösung durch eine titrirte Lösung von chromsaurem Kali in Antimonsäure verwandelt, und der Ueberschuss des chromsauren Kali's mit titrirter Eisenoxydulsalzlösung bestimmt werden. Hierbei darf aber weder Weinsäure, noch irgend eine andere organische Substanz anwesend sein, indem sonst durch gleichzeitige Oxydation der organischen Combination viel mehr

hromsaures Kali verbraucht wird, als dem Antimonoxyd entspricht. Nach len Beobachtungen von Fresenius geht die Oxydation des Antimonxyds um so schwieriger vor sich, je concentrirter und saurer die Animonlösung ist.

3. Nach Streng soll das Antimon mittelst chlorsauren Kali's und alzsäure in Antimonsäure verwandelt werden, und nachdem durch Stehen n einem mässig warmen Orte alles überschüssige Chlor verschwunden ist, urch Zusatz einer gemessenen Menge titrirter Zinnchlorürlösung wieder zu ntimonoxyd reducirt, und der Ueberschuss des Zinnchlorürs nach Zutz von etwas Jodkalium und Amylon mit Chromsalzlösung zurücktitrirt erden. Als Test dient das Eintreten der Jodamylonfärbung. Die Zertzung des Antimonchlorids oder der Antimonsäure erfolgt nach der ormel: $SbCl_5 + 2 SnCl = SbCl_3 + 2 SnCl_2$.

Auch diese Methode ist nicht sehr zu empfehlen, weil das Enteichen des freien Chlors beim blossen Stehen an einem warmen Orte cht vollständig ist, und weil die Titrirungen mit Zinnchlorür und mit romsaurem Kali je nach der Concentration der Lösungen sehr diffente Resultate geben.

Die Trennung des Antimons von den Gruppen I. und II. kann §. 816. schehen:

a) durch Fällung des Antimons mit Schwefelwasserstoff in nicht zu rk salzsaurer Flüssigkeit.

b) durch Glühen der trocknen Verbindungen mit öfters erneuertem lmiak. Alles Antimon wird dabei als Chlorantimon verflüchtigt, wähnd die Chlormetalle der Alkalien, alkalischen Erden als nicht flüchtig rückbleiben.

Von den Metallen der Gruppen III., IV. und V. kann das Antimon trennt werden, indem man die alkalisch gemachte Lösung mit überüssigem Schwefelammonium oder Schwefelkalium wiederholt digerirt. e Metalle der Gruppe III. scheiden sich dabei als Oxydhydrate, die der uppen IV. und V. als unlösliche Schwefelmetalle ab, und können durch tration entfernt werden. Das Antimon wird aus der Lösung durch uren gefällt. — (Bei der Trennung von Quecksilber darf jedoch kein hwefelkalium oder Schwefelnatrium [vergl. §. 645], bei der Trennung n Kupfer kein Schwefelammonium [vergl. §. 589] angewendet werden.) n muss, um genaue Resultate zu erhalten, die Schwefelmetalle wiederlt mit neuen Mengen von Schwefelammonium oder Schwefelnatrium eriren.

In vielen Fällen, namentlich wenn kein Quecksilber dabei bestimmt werden braucht und wenn man die Körper von vornherein im festen stande hat, ist es besser, anstatt des nassen Weges der Trennung trocknen einzuschlagen.

Man schmilzt zu diesem Behufe die feingepulverten Substanzen mit dem 5—6fachen Gewichte einer Mischung aus gleichen Theilen trocknen kohlensauren Natrons und Schwefels. Man erhält längere Zeit in Schmelzfluss und zieht nach dem Erkalten die geschmolzene Masse mit warmem Wasser aus. Schwefelantimon-Schwefelnatrium löst sich, während die Schwefelmetalle der Gruppen IV. und V. ungelöst bleiben.

Ist das Antimon in Legirungen von Metallen der Gruppen IV. und V. zu trennen, so kann die Trennung auch dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Legirung mit Salpetersäure behandelt, wobei das Antimon in unlösliches Antimonoxyd, und dann durch Glühen in antimonsaures Antimonoxyd (antimonige Säure) übergeht. Jedoch darf man bei genauen Untersuchungen nicht versäumen, auch in der erhaltenen salpetersauren Lösung noch nach Antimon zu suchen, indem Spuren desselben sich neben den anderen Metallen lösen. Auch das unlöslich gebliebene Antimonoxyd kann Spuren von Eisen u. s. w. enthalten.

Endlich kann das Antimon gleich dem Zinn und Arsen von jenen Metallen der Gruppen IV. und V., deren Chlorverbindungen in einem Strome trocknen Chlorgases nicht flüchtig sind, also von Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer, Blei und Silber, getrennt werden, wenn entweder die reinen Metalle oder ihre Legirungen im feinzertheilten Zustande, oder auch die Schwefelverbindungen derselben in einem Strome trocknen Chlorgases gelinde erwärmt werden. Das abdestillirende Chlorantimon wird in Wasser, welchem Salzsäure und Weinsäure beigemischt sind, aufgefangen, und kann dann nach einer der obigen Methoden bestimmt werden.

Endlich kann auch die Fähigkeit des Antimons, entweder durch Schmelzen mit Salpeter oder in kalischer Lösung durch Chlor in lösliches antimonsaures Kali übergeführt zu werden, dazu dienen, dasselbe von vielen anderen Metalloxyden zu trennen, z. B. von Kupfer, Mangan, Eisen, ferner von Kobalt, Nickel, Blei, die durch Chlor in unlösliche Hyperoxyde verwandelt werden u. s. w.

Die Trennung des Antimons vom Golde kann durch Fällung des letzteren mittelst Eisenchlorür, oder durch Erhitzen der Legirung im Chlorgasstrom geschehen. Letzteres Verfahren lässt sich auch zur Trennung des Antimons vom Platin anwenden.

Die Trennung des Antimons vom Zinn kann mit Genauigkeit nur nach folgender Methode ausgeführt werden:

Die beide Metalle enthaltende Legirung wird mit concentrirter Salpetersäure behandelt, und der Ueberschuss der Salpetersäure durch Erwärmen möglichst entfernt. Sollten noch andere in Salpetersäure lösliche Metalle, wie Kupfer, Blei, Arsen u. s. w. zugegen sein, so wird der eingedampfte Rückstand mit Wasser behandelt und filtrirt. Die zurück-

bleibenden Oxyde des Antimons und Zinns schmilzt man in einem Silbertiegel mit überschüssigem Natronhydrat längere Zeit. Die erkaltete Schmelzmasse wird mit heissem destillirtem Wasser aufgeweicht, in ein Becherglas gespült und derselben so viel Alkohol von 0,833 spec. Gewicht zugesetzt, dass das Volumen des Alkohols etwa ein Drittel von dem des angewendeten Wassers beträgt. Nachdem man die Masse gut zerrieben und umgerührt hat, lässt man sie etwa 24 Stunden lang ruhig stehen, und filtrirt sodann das lösliche zinnsaure Natron von dem unlöslichen antimonsauren Natron ab. Letzteres wäscht man auf dem Filter noch mit einer Mischung aus Wasser und Weingeist, mit allmähliger Vermehrung des letzteren, aus, und bestimmt dann beide gesondert nach den bekannten Methoden (vergl. §. 781 und 814).

Die von Gay-Lussac angegebene Methode der Trennung des Antimons vom Zinn mittelst Fällung beider durch Zink, und Behandeln des Niederschlags mit kochender Salzsäure gibt nach den Erfahrungen des Verfassers eben so wenig zuverlässige Resultate, als die Methode von Wohl, beide Metalle durch Kochen der stark salzsauren Lösung mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron zu trennen.

Zur Trennung des Antimons von Arsen kann man sich a) derselben Methode bedienen, wie zur Trennung desselben von Zinn, indem das entstehende arsensaure Natron in Wasser und Weingeist ebenfalls löslich ist.

b) Man kann aber auch beide Metalle durch Behandlung der Lösung mit Chlor in alkalischer oder saurer Flüssigkeit in ihre höchsten Oxydationsstufen überführen, und hierauf nach Zusatz von Weinsäure, Salmiak und überschüssigem Ammoniak die Arsensäure als arsensaure Ammoniak-Magnesia nach S. 222, b fällen.

c) Nach Rose kann aus einer Metalllegirung von Arsen und Antimon ersteres durch längeres gelindes Erhitzen der Legirung im Kohlensäurestrome vollständig ausgeschieden und verflüchtigt, und dessen Menge durch Differenzwägung gefunden werden.

d) Nach Bunsen lässt sich Antimon und Zinn von Arsen durch das verschiedene Verhalten ihrer Schwefelverbindungen gegen saures schwefligsaures Kali trennen. Frisch gefälltes Arsensulfür löst sich beim Digeriren mit schwefliger Säure und schwefligsaurem Kali auf, Schwefelantimon und Schwefelzinn nicht.



$$2\,AsS_3 + 8\,(KaO, 2\,SO_2) = 2\,(KaO, AsO_3) + 6\,(KaO, S_2O_2) + 3\,S + 7\,SO_2.$$

Aus dem Filtrate kann das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, mit rauchender Salpetersäure oxydirt, und schliesslich als arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen werden. Sollten in dem Schwefelarsen-Niederschlage geringe Spuren von Antimon vorhanden gewesen sein, so bleiben diese, als in Salpetersäure

unlöslich, nach der Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure, beim Behandeln mit Wasser zurück.

Bei Trennungen von Arsen und Antimon, die mehr qualitative Tendenz haben, bei denen es also nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, kann auch das Verhalten der Schwefelverbindungen gegen concentrirte Salzsäure und gegen kohlensaures Ammoniak zur Trennung dienen. Es löst sich nämlich in kochender concentrirter Salzsäure das Schwefelantimon leicht auf, während das Schwefelarsen nur spurenweise davon gelöst wird. Umgekehrt löst sich Schwefelarsen in kohlensaurem Ammoniak, Schwefelantimon nicht.

Nachweisung des Antimons in organischen Geweben.

§. 817. Die etwaige Nachweisung des Antimons in organisirten Stoffen, in Geweben und Organen geschieht ganz in derselben Weise, wie die des Arsens. (Vergl. §. 256.) Die Unterscheidung des Antimons von Arsen und etwaige Trennung beider ist theils auf S. 220 und 221 erwähnt, theils kann dieselbe mit Zugrundelegung des oben §. 816 Erwähnten geschehen. Namentlich gibt die Prüfung der aus dem Marsh'schen Apparate erhaltenen Metallflecken durch Befeuchten mit Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in der Bildung eines schwarzen Fleckes, wenn die Probe Antimon war, ein sehr gutes und empfindliches differentielles Merkmal ab. Arsenikflecken werden nur gelb oder bräunlich dadurch gefärbt.

VII. Gruppe der Metalle.

In diese Gruppe gehören die Metalle: Molybdän, Wolfram, Vanadium, Chrom, Titan, Tantal und Niobium.

Unter diesen können kaum noch die zwei ersten durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen als Schwefelverbindungen gefällt werden. Das Vanadium wird nur durch Digestion mit Schwefelalkalimetallen und nachherigen Zusatz einer Säure als Schwefelmetall gefällt, während Chrom, Titan, Tantal und Niobium auf nassem Wege gar nicht mehr in Schwefelmetalle übergeführt werden können.

Sämmtliche dieser Gruppe angehörigen Metalle bilden vorwaltend saure Oxyde, die entweder löslich in Wasser sind, wie z. B. Chromsäure, oder darin schwer- oder unlöslich sind, wie Molybdänsäure, Vanadinsäure, Tantalsäure, Titansäure u. s. w., ja zum Theil selbst in Säuren sich unlöslich zeigen, z. B. Wolframsäure. — Alle Metallsäuren

dieser Gruppe geben bei der Reduction mittelst Zink, Zinn und zum Theil auch mittelst schwefliger Säure, unterschwefligsaurem Natron, Schwefelwasserstoff u. s. w. grün, blau oder braun gefärbte Lösungen oder Niederschläge, in denen die betreffenden basischen Oxyde derselben entweder vollständig reducirt sind, oder mit noch einem Antheil des sauren Oxydes in Verbindung sich befinden.

Während das Molybdän, Wolfram und Vanadium durch die Fähigkeit, aus sauren Lösungen als Schwefelmetalle niedergeschlagen zu werden, und durch die Fähigkeit dieser Schwefelmetalle, mit den Schwefelalkalimetallen lösliche Doppelverbindungen (Sulfosalze) zu bilden, sich den Metallen der VI. Gruppe anschliessen, nähern sich andererseits das Chrom, Titan, Tantal und Niobium in vielen Beziehungen den Metallen der III. Gruppe, indem sie gleich diesen durch Schwefelammonium nur als Oxydhydrate oder Säurehydrate gefällt werden.

Molybdän, Mo = 46,0.

Scheele beobachtete zuerst im Jahre 1778, dass in dem soge- §. 818.
nannten Wasserblei (natürlichem Schwefelmolybdän) neben Schwefel ein eigenthümliches Metall zugegen sei, und dass beim Rösten des Wasserbleies der Schwefel ausgeschieden werde und eine Metallsäure zurückbleibe. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm dargestellt. Der Name „Molybdän" ist von dem griechischen Worte *μολύβδαινα*, Bleimasse, gebildet.

Das Molybdän findet sich nicht sehr verbreitet. Es kommt grösstentheils als Schwefelmolybdän (MoS_2), in der Mineralogie Molybdänglanz genannt, bisweilen auch als natürliche Molybdänsäure (MoO_3), Molybdänocker genannt, und endlich als molybdänsaures Bleioxyd (PbO, MoO_3), Gelbbleierz oder Wulfenit vor. Erstere Verbindungen kommen im Urgebirg, letztere im Alpenkalk vor.

Zur Darstellung sämmtlicher Molybdän-Präparate dienen hauptsäch- §. 819.
lich die 2 natürlich vorkommenden Verbindungen: das Schwefelmolybdän und das molybdänsaure Bleioxyd.

Diese werden behufs der Gewinnung reiner Molybdänsäure nach folgenden Methoden behandelt:

1. Das Schwefelmolybdän (Molybdänglanz, Wasserblei) wird in einer offenen Schale unter Umrühren so lange bei mässiger, nicht bis zum Schmelzen des Productes gehender Temperatur geröstet, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrnehmbar ist. Der Rückstand kann nun entweder sogleich mit Ammoniak und etwas Schwefelammonium extrahirt, oder vorher noch einmal mit Königswasser digerirt, und zur Trockne verdampft, und dann erst mit Ammoniak behandelt werden.

Dabei löst sich die entstandene Molybdänsäure auf, während etwa beigemengtes Eisen, Quarz u. s. w. zurückbleiben. Sollte die Lösung durch Anwesenheit von Kupfer bläulich gefärbt sein, so kann durch Zusatz von etwas Schwefelammonium das Kupfer als Schwefelkupfer unlöslich gemacht und nebst dem übrigen unlöslichen Rückstand durch Filtration entfernt werden.

Die ammoniakalische Lösung liefert beim Verdampfen, namentlich wenn schliesslich noch etwas kaustisches Ammoniak hinzugesetzt wird, Krystalle von reinem molybdänsaurem Ammoniak.

Nach Wöhler kann man aus dem Molybdänglanz reine, in glänzenden Krystallen sublimirende Molybdänsäure erhalten, wenn derselbe in ganzen Stückchen in einem Glasrohr mit Hülfe eines Aspirators in einem Strome atmosphärischer Luft erhitzt wird.

2. Aus Gelbbleierz lässt sich nach verschiedenen Methoden die Molybdänsäure oder ihr Ammoniak-Salz darstellen. a) Man glüht dasselbe nach Wittstein in einem wohlverschlossenen Tiegel mit dem 6fachen Gewicht Schwefelleber, oder mit einem Gemenge aus 4 Theilen Potasche und 3 Theilen Schwefel 1 ½ Stunden lang, kocht die erkaltete Masse mit Wasser, filtrirt, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt das gefällte, abfiltrirte und getrocknete Schwefelmolybdän in derselben Weise, wie oben unter 1. den Molybdänglanz. b) Nach Wicke lässt sich durch wiederholte Digestion des feingepulverten Erzes mit Ammoniak unter Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Molybdän als Schwefelmolybdän-Schwefelammonium lösen, und durch Säure rein ausfällen. c) Nach Wöhler kann man das feingepulverte Gelbbleierz durch Kochen mit Natronlauge unter Zusatz von Schwefelblumen zersetzen, und das gelöste Schwefelmolybdän durch eine Säure aus dem Filtrat fällen. d) Das feingepulverte Erz wird nach Delffs zuerst mit verdünnter Salpetersäure digerirt, um etwa vorhandenes kohlensaures Zink und Eisenoxydul zu lösen und hierauf durch wiederholtes Erhitzen und Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt. Die nahezu zur Trockne gebrachte Masse wird mit heissem Wasser behandelt, um das salpetersaure Bleioxyd zu lösen, und der Rückstand mit kaustischem Ammoniak digerirt, wobei sich lösliches molybdänsaures Ammoniak bildet. Man lässt den grössten Theil desselben auskrystallisiren, verdampft die Mutterlauge mit Salpetersäure zur Trockne und zieht den Rückstand mit Wasser aus. Dabei wird der Rest der Molybdänsäure unlöslich erhalten. e) Schmilzt man das pulverisirte Gelbbleierz mit verkohltem Weinstein, so scheidet sich das Blei metallisch aus, während das entstandene molybdänsaure Kali durch Wasser ausgezogen werden kann. f) Man digerirt das feingepulverte Erz mit dem 1 ¼fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, bis es vollkommen weiss geworden ist, erhitzt zuletzt stärker, bis zum

verdampfen von Schwefelsäure, lässt erkalten und vermischt die blaue, lickflüssige Masse mit viel destillirtem Wasser. Dabei scheidet sich das gelöst gewesene schwefelsaure Bleioxyd ab und die davon abgegossene blaue Lösung wird unter Zusatz von Salpetersäure eingedampft, bis die neiste Schwefelsäure verflüchtigt ist. Die Molybdänsäure scheidet sich labei als weisser Niederschlag aus, weshalb fortwährend umgerührt weren muss. Man setzt schliesslich Wasser zu, filtrirt die Molybdänsäure b und wäscht sie mit salpetersäurehaltigem Wasser gut aus. — Diese etztere Methode liefert verhältnissmässig die meiste Molybdänsäure, und ie ist auch ganz frei von Phosphorsäure.

Um die nach einer der vorhergehenden Methoden dargestellte oder ie käufliche Molybdänsäure auf Phosphorsäure zu prüfen, behandelt man ieselbe mit Aetzammoniak, worin sie sich ohne Rückstand und ohne laue Färbung lösen muss, übersättigt mit Salpetersäure und erhitzt. 'ärbt sie sich dabei gelb und lässt sie ein gelbes krystallinisches Pulver, enn auch erst nach dem Erkalten, fallen, so ist sie phosphorsäurehaltig.

Aus dem molybdänsauren Ammoniak erhält man die Molybdänsäure ein, wenn das Salz in einem offenen, schief stehenden Tiegel unter fterem Umrühren allmählig erhitzt wird. Am reinsten wird die Säure, enn sie in einem Platintiegel, der mit einer mit Wasser gefüllten Platinchale bedeckt ist, geschmolzen wird. Sie sublimirt in diesem Falle an en Boden der Platinschale.

Durch Säuren aus den Schwefelsalzen gefälltes Molybdänsulfid wird ach dem Auswaschen und Trocknen durch Rösten in Molybdänsäure bergeführt.

Aus der reinen Säure oder dem reinen Ammoniak-Salz werden die brigen Verbindungen dargestellt.

Metallisches Molybdän erhält man durch Reduction der Mo- §. 820.
bdänsäure bei starker Weissglühhitze in einem Kohlentiegel, oder inem man über, in einer Glas- oder Porzellanröhre weissglühende Mobdänsäure oder Molybdänchlorid trocknes Wasserstoffgas leitet.

Es ist silberweiss, stark glänzend, im reinen Zustande äusserst schwer hmelzbar, hat ein spec. Gewicht von 8,6 und ist so hart, dass Glas id Topas davon geritzt werden. Das durch Wasserstoff reducirte ist eistens ein schwarzes Pulver, welches sich an der Luft nicht verändert, id beim Reiben Metallglanz annimmt. Beim Glühen an der Luft wird oxydirt. In Salzsäure ist es unlöslich, dagegen löst es sich in kocher concentrirter Salpetersäure zu Molybdänsäure auf. Beim Schmelzen it Salpeter wird es zu molybdänsaurem Kali. In kochender concenirter Schwefelsäure wird es zu molybdänsaurem Molybdänoxyd.

Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff und Salze desselben.

§. 821. 1. Molybdänoxydul, MoO = $\begin{array}{r} 85{,}18 \text{ Mo} \\ 14{,}82 \text{ O} \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, wird durch Behandeln einer salzsauren Lösung der Molybdänsäure, oder auch nur der mit Salzsäure übergossenen Molybdänsäure, mit metallischem Zink erhalten. Es ist ein schwarzes, in Säuren kaum lösliches Pulver, welches sich an der Luft leicht oxydirt.

Das Hydrat desselben erhält man durch Fällen des Molybdänchlorürs mit Kalihydrat. Es ist braun und in Säuren leichter löslich als das wasserfreie Oxydul.

Die Molybdänoxydulsalze sind sowohl trocken als gelöst schwarz, oder bei Ueberschuss an Säure braunroth, fast undurchsichtig. — Sie werden durch Schwefelwasserstoff nur langsam und schwierig braunschwarz gefällt, ebenso durch phosphorsaures Natron, Cyaneisenkalium und freie oder kohlensaure Alkalien. Schwefelammonium fällt gelbbraunes, in überschüssigem Schwefelammonium lösliches Schwefelmolybdän.

§. 822. 2. Molybdänoxyd, MoO_2 = $\begin{array}{r} 74{,}22 \text{ Mo} \\ 25{,}78 \text{ O} \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, wird durch Glühen von molybdänsaurem Ammoniak unter einer Decke von Kochsalz als krystallinisches dunkelbraunes Pulver erhalten.

Das Hydrat erhält man durch Fällen des Molybdänchlorids, oder einer durch Salzsäure und metallisches Kupfer bewirkten Auflösung der Molybdänsäure, mit überschüssigem Ammoniak.

In der mit Kupfer digerirten salzsauren Lösung der Molybdänsäure soll sich nach Kobell Mo_2O_3 in Auflösung befinden.

Die Molybdänoxydsalze sind nur sehr schwierig darstellbar, und zwar durch Behandeln des Molybdänoxydhydrats mit Säuren. Sie sind rothbraun bis schwarz und färben sich an der Luft leicht blau; Alkalien erzeugen in denselben rostbraune Niederschläge, die in kohlensaurem Ammoniak löslich sind. Schwefelwasserstoff fällt aus denselben allmählig braunes Schwefelmolybdän, löslich in Schwefelammonium.

§. 823. 3. Molybdänsäure, MoO_3 = $\begin{array}{r} 65{,}74 \text{ Mo} \\ 34{,}26 \text{ O} \\ \hline 100{,}00 \end{array}$. Die Darstellung derselben wurde bereits oben ausführlich beschrieben.

Sie ist weiss, krystallinisch, färbt sich beim Erhitzen gelb, und schmilzt zu einer beim Erkalten krystallinischen Masse. Bei Luftzutritt erhitzt, verflüchtigt sie sich und bildet ein blättrig-krystallinisches Sublimat. Die Löthrohrflamme färbt sie gelbgrün, und wird in der inneren

Flamme blau, später braun. In Wasser ist sie in geringer Menge löslich und röthet Lacmus; leichter noch ist sie, namentlich im ungeglühten Zustande, in Säuren löslich. Sie scheint Doppelverbindungen mit denselben einzugehen, insbesondere mit der Phosphorsäure, in der sie sich sehr leicht und reichlich löst.

Durch reducirende Substanzen, wie z. B. Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Natron, Zinnchlorür, schweflige Säure u. s. w., wird die Molybdänsäure theilweise reducirt und bildet dann blaues oder grünes molybdänsaures Molybdänoxyd, welches in Wasser löslich ist und aus diesen Lösungen durch concentrirte Salzlösungen oder concentrirtes Zinnchlorür gefällt wird. Die Molybdänsäure scheint sich sowohl mit dem Molybdänoxyd als auch mit anderen Basen in sehr verschiedenen Verhältnissen verbinden zu können. Die blaue Verbindung besteht z. B. aus: MoO_2, $4MoO_3$; eine braungelbe bis violettgefärbte Verbindung, die durch Glühen des Salzes $2AmO, 5MoO_3 + 3HO$ und Digeriren des Rückstandes mit Ammoniak, um die freie Säure zu extrahiren, entsteht, besitzt die Zusammensetzung MoO_2, $2MoO_3$ u. s. w.

Molybdänsäure-Salze.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit den Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen Verbindungen schwer- oder unlöslich. Sie sind grösstentheils weiss oder schwach gelblich gefärbt. Ihre Lösungen und die in Wasser unlöslichen Salze scheiden auf Zusatz von entsprechenden Säuren (mit Ausnahme der Phosphorsäure und Oxalsäure) Molybdänsäure ab, indem die Basen sich mit der zugesetzten Säure verbinden. §. 824.

1. Molybdänsaures Ammoniak. Dasselbe bildet sich im Allgemeinen, wie schon aus dem oben §. 819 Mitgetheilten hervorgeht, durch unmittelbare Vereinigung beider Körper, indem die für sich schwer oder unlösliche Molybdänsäure mit kaustischem Ammoniak digerirt wird. Je nach den relativen Mengen der Säure, des Ammoniaks und des Wassers, so wie je nach der Temperatur der Flüssigkeit, krystallisiren verschiedene Salze:

a) Einfach molybdänsaures Ammoniak, NH_4O, MoO_3, scheidet sich aus, wenn Molybdänsäure im Ueberschuss mit concentrirtem Ammoniak in verschlossenen Gefässen digerirt und die erhaltene Auflösung mit Alkohol gemischt wird. Mikroskopische 4seitige Prismen, die mit Wasser sich in saures Salz und freies Ammoniak zersetzen.

b) Zweifach molybdänsaures Ammoniak, $NH_4O, 2MoO_3$, fällt als weisses krystallinisches Pulver nieder, wenn eine Lösung von Molybdänsäure in überschüssigem Ammoniak stark abgedampft wird.

c) Das am leichtesten und gewöhnlichsten aus den Auflösungen der

Molybdänsäure in Ammoniak krystallisirende Salz ist eine Doppelverbindung aus zweifach saurem und dreifach saurem Salz von der Formel $NH_4O, 2\,MoO_3 + NH_4O, 3\,MoO_3 + 3\,HO$. Es krystallisirt in wasserhellen 6seitigen Säulen. Die wässrige Lösung desselben setzt bisweilen in der Kälte seideglänzende Krystallnadeln ab, die

d) dreifach molybdänsaures Ammoniak, $NH_4O, 3\,MoO_3 + x\,HO$ sind.

e) Vierfach molybdänsaures Ammoniak, $NH_4O, 4\,MoO_3 + 2\,HO$, entsteht in der Form feiner Krystallnadeln, wenn eine nicht zu verdünnte Lösung des Salzes c so lange vorsichtig mit Salpetersäure oder Salzsäure versetzt wird, als sich der anfänglich entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder auflöst. Die ganze Flüssigkeit erstarrt dann plötzlich zu einer Masse feiner Krystallnadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

2. Molybdänsaures Kali und

3. Molybdänsaures Natron. Beide Basen bilden mit der Molybdänsäure eine ähnliche Reihe von Salzen, wie das Ammoniak.

4. Mit den schweren Metalloxyden scheinen die molybdänsauren Alkalien sich gern zu Doppelsalzen zu verbinden, in denen Kali, Natron oder Ammoniak neben dem schweren Metalloxyd vorhanden sind.

Phosphormolybdänsäure.

§. 825. Mit diesem Namen hat Sonnenschein jene 3—4 p. C. Phosphorsäure enthaltende Molybdänsäure belegt, die in Verbindung mit Ammoniak so ausserordentlich schwer löslich ist, dass sie in sauren Flüssigkeiten, selbst bei 20000facher Verdünnung, das Ammoniak und ebenso eine Reihe ihm analoger organischer Combinationen noch nachzuweisen im Stande ist. Sie dient daher als sehr empfindliches Reagens und wird in nachfolgender Weise bereitet.

Man fällt molybdänsaures Ammoniak mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn gut aus, bringt ihn sodann in warmes Wasser und setzt nach und nach so viel reines kohlensaures Natron zu, bis der Niederschlag vollständig gelöst ist. Die erhaltene Lösung wird abgedampft und geglüht. Im Falle der Glührückstand hierbei sich färbt, befeuchtet man ihn mit Salpetersäure und glüht noch einmal. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, setzt Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zu und verdünnt dann mit so viel Wasser, dass etwa 10 Theile Wasser auf 1 Theil der trocknen Salzmasse kommen.

Die mit dieser Säure in Ammoniak-Salzen und analogen Verbindungen entstehenden feinpulverigen gelben Niederschläge sind in verdünnter Salpetersäure selbst beim Kochen fast unlöslich. Sie lösen sich

er in freiem Ammoniak, Kali oder Natron, ferner in heisser Oxal-
ure, in Weinsäure und Citronensäure. Durch Kochen mit Baryt-
drat oder Bleioxydhydrat bilden sich unlösliche Verbindungen dieser
t der Phosphormolybdänsäure, während Ammoniak oder die ihm ähn-
hen Basen frei werden. Es bietet daher diese Säure ein sehr gutes
ttel dar, um Ammoniak und viele organische Basen aus Auflösungen
präcipitiren und nachzuweisen, oder rein darzustellen.

Wird ferner Molybdänsäure mit wässriger Phosphorsäure digerirt,
löst sich nach Debray viel Molybdänsäure auf. Die Lösung gibt
m Abdampfen nur eine syrupöse Flüssigkeit ohne Krystalle. Sättigt
n aber die Lösung mit Ammoniak, so gibt sie beim Erkalten schöne
ystalle eines Salzes, welches beide Säuren enthält, und dessen Lösung,
t Salpetersäure versetzt, denselben Niederschlag gibt, wie Sonnen-
hein's Phosphormolybdänsäure, wenn sie mit Ammoniaksalzen zu-
mmenkommt. Durch Kochen mit Königswasser kann den Krystallen
Ammoniak entzogen werden und die dadurch sich bildende Lösung
t dann beim Erkalten gelbe Krystalle von der Zusammensetzung
O_3, 2 HO, die in Wasser leicht löslich sind, aber auch bei dem Um-
stallisiren einen kleinen Gehalt von 3—4 p. C. Phosphorsäure nicht
lieren.

Arsenmolybdänsäure. Die mit der Phosphorsäure isomorphe §. 826.
l chemisch ähnliche Arsensäure gibt ebenfalls mit molybdänsaurem Am-
niak und freier Salpetersäure, aber erst beim Kochen, einen gelben,
Dodekaedern bestehenden, etwa 7 p. C. Arsensäure enthaltenden
derschlag, der, gleich dem mit Phosphorsäure erhaltenen, in freiem
moniak löslich ist, und aus welcher Lösung die Arsensäure mit
wefelsaurer Magnesia nach S. 222 gefällt werden kann. Salzsäure
l Schwefelsäure bewirken diese Fällung nicht. Struve hat die Bil-
ng dieses gelben Niederschlags als ein Mittel zur Constatirung der
enflecken des Marsh'schen Apparates empfohlen.

Ebenso soll nach dessen Angaben die Bildung dieser Verbindung
Isolirung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen be-
zt werden können. Wird nämlich die mit chlorsaurem Kali und Salz-
re nach S. 217 erhaltene Lösung der organischen Gewebe auf ein
nes Volumen eingedampft, und der erkalteten Flüssigkeit ein Ueber-
uss der Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure zu-
etzt, so fällt fast alle Phosphorsäure bereits in der Kälte nieder. Man
irt den gelben Niederschlag ab und wäscht ihn mit salpetersäure-
tigem Wasser aus. Er enthält, wenn die Fällung kalt geschah, keine
ır Arsensäure. Die abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man zum Kochen
l digerirt sie noch einige Zeit in der Wärme, bis ein gelber Nieder-
lag entsteht, der ebenfalls gesammelt wird. Er besteht neben wenig

phosphormolybdänsaurem grösstentheils aus arsenmolybdänsaurem Ammoniak und kann mit Ammoniak gelöst entweder in den Marsh'schen Apparat gebracht, oder mit schwefelsaurer Magnesia und Salmiak gefällt und als arsensaure (und phosphorsaure) Ammoniak-Magnesia weiter geprüft werden. Dieses von Struve empfohlene Verfahren hat sich in Versuchen, die von Rud. Besel unter Leitung des Verfassers an mit Arsenik vergifteten Thieren angestellt wurden, nicht als brauchbar bewährt. — Der mit reinen arsensauren Salzen erhaltene gelbe Niederschlag enthält nach Seligsohn nach dem Trocknen bei 100° 6,31 p. C. Arsensäure.

Nach Knop soll auch reine lösliche Kieselsäure mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak eine gelbe Färbung, und nach einigen Stunden bei Gegenwart von viel Salmiak einen citrongelben Niederschlag geben.

Verbindungen des Molybdäns mit Chlor, Schwefel, Stickstoff u. s. w.

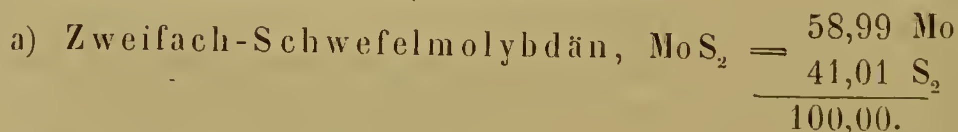
§. 827. 1. Mit Chlor bildet das Molybdän 2 Verbindungen: Molybdänchlorür, MoCl (nach Blomstrand Mo_2Cl_3) und Molybdänchlorid, $MoCl_2$. Letzteres entsteht entweder durch Erhitzen von metallischem Molybdän, oder besser noch von Zweifach-Schwefelmolybdän in Chlorgas.

Es bildet einen dunkelrothen Dampf, der sich zu fast schwarzen, metallglänzenden, dem Jod ähnlichen Krystallen verdichtet, die ziemlich schwer schmelzbar sind, sublimiren, an der Luft rasch Feuchtigkeit anziehen und sich dabei in Folge der Bildung von Oxychlorid und Salzsäure stark erhitzen.

Leitet man den Dampf des Chlorids in einer Kohlensäureatmosphäre durch eine stark glühende Röhre, so bildet sich in derselben eine dicke Kruste von schwer flüchtigem Chlorür, welches in Wasser unlöslich ist, aber darin suspendirt, dasselbe röthlich färbt.

2. Mit Chlor und Sauerstoff bildet das Molybdän verschiedene Oxychloride oder Acichloride.

§. 828. 3. Mit Schwefel bildet das Molybdän:



a) Zweifach-Schwefelmolybdän, MoS_2 $= \begin{array}{r} 58{,}99\ Mo \\ 41{,}01\ S_2 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$

Diese als Molybdänglanz natürlich vorkommende Verbindung kann künstlich erhalten werden: durch Zusammenschmelzen von Molybdän mit Schwefel, oder durch Erhitzen des mit Schwefelwasserstoff aus sauren Molybdänlösungen, oder des durch Säuren aus den Schwefelsalzen des Molybdäns erhaltenen Niederschlags, bei abgehaltener Luft.

Unschmelzbares schwarzes glänzendes Pulver, welches durch Glühen in Wasserstoff nicht zersetzt wird, an der Luft erhitzt zu Molybdänsäure

ch oxydirt, durch kochende Salpetersäure oder Königswasser in Molybänsäure und Schwefelsäure verwandelt wird.

b) Dreifach-Schwefelmolybdän, MoS_3 [im freien Zustande ahrscheinlich nur ein Gemenge von $MoS_2 + S$], fällt nieder, wenn eine ure Auflösung der Molybdänsäure, oder die eines molybdänsauren Alli's, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit Salzsäure digerirt wird; ier wenn die Auflösung des Dreifach-Schwefelmolybdän-Schwefelkaliums urch Salzsäure zersetzt wird.

Gelbbrauner Niederschlag, welcher nach dem Trocknen einen schwarn Strich gibt, bei gelindem Erhitzen schon 1 Aequiv. Schwefel verrt, ebenso mit Schwefelkohlenstoff behandelt Schwefel abgibt und zu oS_2 wird.

Das Dreifach-Schwefelmolybdän scheint in seinen Verbindungen als rkliche Combination vorhanden zu sein, und erst bei Zersetzung derlben durch Mineralsäuren, analog der unterschwefligen Säure, sich in ien Schwefel und Zweifach-Schwefelmolybdän nach gleichen Aequilenten zu spalten.

Die Verbindungen des Dreifach-Schwefelmolybdäns mit deren Schwefelmetallen, Sulfomolybdate genannt, enthalten auf Aequiv. basisches Schwefelmetall 1—3 Aequiv. Schwefelmolybdän. e der Alkalien und Magnesia sind in Wasser löslich und zum Theil ystallisirbar, die übrigen sind unlöslich. — Man erhält z. B. Dreich-Schwefelmolybdän-Schwefelkalium (KaS, MoS_3) durch anltendes Glühen eines Gemenges von 40 Th. Kohle, 64 Th. Molybdänyd, 87 Th. schwefelsaurem Kali und 60 Th. Schwefel. Die geglühte id erkaltete Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen und die conntrirte Lösung mit Weingeist gemischt. Oder man sättigt einfacholybdänsaures Kali mit Schwefelwasserstoff und dampft ab. — Das ystallisirende Salz bildet 4- und 8seitige Säulen, die bei auffallendem chte metallisch grün, bei durchfallendem Lichte aber rubinroth sind. is Pulver ist roth, wird aber durch Druck grün und glänzend.

c) Nach Berzelius kann auch ein Vierfach-Schwefelmolybin, MoS_4, so wie Verbindungen desselben mit basischen Schwefeletallen, dargestellt werden.

4. Stickstoffmolybdän erhielt Wöhler bei der Einwirkung der impfe des Chlormolybdäns auf Salmiakdämpfe bei Glühhitze. Schwarzer, ilbmetallisch glänzender, an der Luft erhitzt zu Molybdänsäure verennender Körper. §. 829.

nalytische Nachweisung und Bestimmung der Molybdän-Verbindungen.

Das Verhalten des Molybdäns und der beiden niederen Oxyde des- §. 830.
lben ist bereits oben genügend geschildert worden. Ebenso geht das

Verhalten des Schwefelmolybdäns aus dem darüber Mitgetheilten u
dem über die Gewinnung der Molybdänsäure Gesagten hervor.

Bei analytischen Untersuchungen hat man es meistens mit der M
lybdänsäure und ihren Salzen zu thun. Unter letzteren sind, wie sch
gesagt, nur die der Alkalien und der Magnesia in Wasser löslich; d
übrigen sind unlöslich, werden aber durch Säuren zersetzt, wobei si
die abgeschiedene Molybdänsäure in einem Ueberschuss der Säure lös
kann.

In den wässrigen Auflösungen der molybdänsauren Salze bewirken
a) Mineralsäuren weisse, im Ueberschuss dieser Säuren lösliche Ni
derschläge. — Organische Säuren bewirken keine Fällung.

b) Chlorbaryum oder Chlorcalcium geben weisse, in Sal
säure oder Salpetersäure lösliche Niederschläge.

c) Salpetersaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxy
oder salpetersaures Quecksilberoxydul geben weisse oder gel
liche Niederschläge.

d) Schweflige Säure oder unterschwefligsaures Natro
geben in schwach angesäuerten, selbst sehr verdünnten Lösungen als
bald eine intensiv blaue Färbung.

Kocht man concentrirtere Lösungen mit einem Ueberschusse de
letzteren, so fällt hellbraunes Molybdänsulfid, gemengt mit freiem Schwefel
nieder.

e) Zinnchlorür bewirkt je nach seiner Menge einen blauen ode
blaugrünen Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist.

f) Metallisches Zink bewirkt in den salzsauren Lösungen de
Molybdänsäure unter Entwicklung von Wasserstoff zuerst eine blaue,
später grüne Färbung und schliesslich die Abscheidung schwärzliche
Flocken von Molybdänoxydul.

g) Schwefelwasserstoff färbt saure Lösungen zuerst blau; später
schlägt sich allmählig braunes Schwefelmolybdän nieder, während die
Flüssigkeit jedoch blau oder grün gefärbt bleibt. Nur sehr lange Ein-
wirkung von Schwefelwasserstoff fällt alles Molybdän.

h) Schwefelammonium schlägt aus sauren Lösungen ebenfalls
Schwefelmolybdän nieder, welches in überschüssigem Schwefelammonium,
gleichwie in Schwefelkalium u. s. w., löslich ist. Neutrale Lösungen
werden durch Schwefelammonium nur bräunlich gefärbt; Zusatz von
Säure bewirkt aber dann die Fällung von Schwefelmolybdän ziemlich
vollständig.

i) Molybdänsäure gibt in sauren Lösungen mit etwas Phosphorsäure und wenig Ammoniak auf Zusatz überschüssiger Salpetersäure den oben §. 825 erwähnten Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak.

k) Ferrocyankalium gibt in den sauren Lösungen einen rothbraunen Niederschlag.

l) Werden molybdänsaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure und Weingeist erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau. (Probe auf Gelbbleierz.)

m) Molybdänsäure auf der Kohle der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, bildet metallisches Molybdän, das durch Schlämmen von den Kohlentheilchen befreit werden kann.

Die quantitative Bestimmung der Molybdän-Verbindungen geschieht §. 831.

a) entweder in der Form von Molybdänoxyd, indem man z. B. Molybdänsäure bei mässiger Erwärmung mit Wasserstoffgas behandelt;

b) oder man fällt das Molybdän anfänglich durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron in saurer Lösung, schliesslich durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff, sammelt beide Niederschläge in einem Absetzglase, wäscht sie gut mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, trocknet sie schliesslich und erhitzt sie in einer Wasserstoffatmosphäre. Es hinterbleibt graues Molybdänsulfid, MoS_2, indem aller beigemengte Schwefel verflüchtigt wird.

c) Man fällt die möglichst neutrale Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, wäscht den Niederschlag mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, trocknet bei 100° und wiegt. Man nimmt nun einen aliquoten Theil des getrockneten Niederschlags und behandelt denselben in einem Platin- oder Porzellantiegel mit Wasserstoffgas wie oben. Man erhält Molybdänoxyd als Rückstand.

Die Trennung des Molybdäns von den Metallen der Gruppen §. 832.
I.—VI. geschieht durch Behandlung mit Schwefelammonium im Ueberschuss, dann Fällung mit Salzsäure, oder von den Metallen der Gruppen I. bis incl. IV. durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung. Von vielen derselben kann die Molybdänsäure auch durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien getrennt werden.

Zur Trennung des Molybdäns von Zinn und Antimon kann bei qualitativen Versuchen wohl das Verhalten der Phosphormolybdänsäure gegen Ammoniak-Salze dienen, allein zur quantitativen Bestimmung ist dieses Verhalten nicht anwendbar. Es fehlt bis jetzt an einer geeigneten Methode für diese Trennung.

Zur Trennung des Molybdäns von Arsen kann das Verhalten des letzteren als Arsensäure gegen Magnesia und Ammoniak benutzt werden. Man versetzt die, beide Stoffe als Ammoniak-Salze enthaltende Lösung mit Salmiak, schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak und filtrirt den nach einiger Zeit entstehenden Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia ab.

Wolfram, Wo = 92.

§. 833. Dieses auch unter dem Namen Scheel, Tungsteinmetall (franz. *Tungstène*) bekannte Element wurde von Scheele 1780 zuerst als Säure entdeckt, worauf bald darnach die Brüder d'Elhuyart das Metall daraus darstellten.

Es findet sich nicht sehr verbreitet, aber oft in beträchtlichen Massen, als Wolfram (2 FeO, 3 MnO, 5 WoO_3) in den Zinnerzlagern des Erzgebirges und in Cornwall, am Harz u. s. w.; ferner als Scheelit oder Tungstein (CaO, WoO_3); sehr selten als reine Wolframsäure (WoO_3) eine erdige gelbe Substanz; endlich als Stoltzit oder Scheelbleispath (PbO, WoO_3) zu Zinnwald im böhmischen Erzgebirg.

§. 834. Das gewöhnlichste Material für die Darstellung der Wolfram-Verbindungen ist der Wolfram, welcher als feines Pulver entweder mit Salzsäure, unter schliesslichem Zusatz von etwas Salpetersäure, so lange behandelt wird, bis die Wolframsäure rein gelb geworden ist und kein Eisen und Mangan mehr auszieht, oder dessen Pulver man nach Bucholz mit der doppelten Menge von kohlensaurem Kali unter Zusatz von etwas Salpeter schmilzt, die geschmolzene Masse mit Wasser und etwas Alkohol auszieht und die erhaltene alkalische Lösung vollständig mit Chlorcalcium ausfällt. Der gefällte wolframsaure Kalk wird gut ausgewaschen und mit kochender Salzsäure so lange behandelt, bis die Farbe desselben constant gelb ist. — Um die Wolframsäure ganz rein zu erhalten, kann man die nach einer dieser Methoden dargestellte Säure noch einmal in Ammoniak lösen, daraus wolframsaures Ammoniak durch Krystallisation darstellen und dieses bei Luftzutritt glühen. Im letzteren Falle bildet die Wolframsäure Afterkrystalle des Ammoniak-Salzes. — Man kann auch nach Wöhler feinpulverisirtes Wolfram mit dem 4fachen Gewicht kohlensauren Natrons und eben so viel Schwefel in einem gusseisernen Tiegel schmelzen, pulverisiren, mit Wasser auskochen und aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure Schwefelwolfram fällen. Letzteres wird dann durch Glühen in einem schief stehenden offenen Tiegel zu Wolframsäure verbrannt und diese wie oben in Ammoniak gelöst.

§. 835. Das metallische Wolfram wird entweder a) durch heftigstes Glühen der Wolframsäure oder des Ammoniaksalzes im Kohlentiegel, oder b) in einem Strome von Wasserstoffgas, oder auch c) beim Durchleiten der Dämpfe von Wolframchlorid oder Oxychlorid und trocknem Wasserstoff durch eine stark glühende Glasröhre erhalten. d) Nach Riche kann dasselbe auch dadurch erhalten werden, dass man die Dämpfe des Chlorwolframs über schmelzendes Natrium leitet und das gebildete Chlornatrium durch Waschen mit Wasser entfernt.

Es stellt entweder ein schwarzbraunes, bei den höchsten Hitzegraden unschmelzbares, amorphes, glanzloses Pulver dar, oder das nach b und c, bei sehr hoher Temperatur erhaltene, eine metallisch glänzende, dunkel-stahlfarbige, das Glas spiegelnd überziehende Masse. Es lässt sich theilweise in zusammenhängenden Rinden vom Glase ablösen, ist spröde und sehr hart, hat ein spec. Gewicht von 16,54, während das nach a reducirte 17,4 und das amorphe schwarze 18,26 spec. Gewicht besitzt. An der Luft erhitzt, läuft das Wolfram stahlblau an, entzündet sich und verbrennt zu gelber Wolframsäure. Säuren, selbst Königswasser, sind auf das nach b oder c dargestellte Wolfram ohne Einwirkung, ebenso concentrirte Kalilauge. Dagegen wird es von einer Mischung aus Kalilauge und unterchlorigsaurem Natron leicht gelöst. Von Chlorgas wird es erst bei + 300° angegriffen. Das amorphe schwarze Wolfram wird dagegen von Salpetersäure nach mehrtägiger Digestion bei 60—80° C. in Wolframsäure verwandelt; Salzsäure oder Schwefelsäure bilden damit blaues Oxyd; Königswasser löst es am schnellsten.

Verbindungen des Wolframs.

1. Wolframoxyd, $WoO_2 = \frac{\begin{array}{r}85,18\ Wo\\14,82\ O\end{array}}{100,00}$. Es bildet sich a) bei mässigem Erhitzen der Wolframsäure in einem Strome von Wasserstoffgas; b) oder durch Schmelzen eines Gemenges von wolframsaurem Kali und Salmiak im bedeckten Tiegel; c) oder durch längere, wiederholte Behandlung von Wolframsäure mit Salzsäure und metallischem Zink; d) oder man zersetzt Wolframchlorid mit Wasser. §. 836.

Es ist entweder ein braunes oder schwarzes, in Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erwärmen mit rother Farbe lösliches Pulver; oder das nach c erhaltene bildet kupferrothe, metallglänzende Blättchen.

2. Wolframsäure, $WoO_3 = \frac{\begin{array}{r}79,31\ Wo\\20,69\ O\end{array}}{100,00}$. Wie dieselbe aus dem natürlichen Wolfram und dem daraus dargestellten wolframsauren Ammoniak oder Schwefelwolfram erhalten wird, wurde bereits oben angegeben. — Sie ist von citrongelber Farbe, in Wasser und in allen Säuren unlöslich, unschmelzbar und nicht flüchtig, durch Einwirkung des Lichtes sich allmählig in der Farbe verändernd. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen die Wolframsäure, indem sie sich mit derselben zu löslichen Salzen verbinden. Aus diesen Lösungen fällt durch Säuren in der Kälte weisses Wolframsäurehydrat, von der Formel: WoO_3, 2HO, während in der Hitze ein gelbes schweres Pulver aus WoO_3, HO sich niederschlägt, und ein lösliches Hydrat der Metawolframsäure, §. 837.

Wo_2O_6, entsteht, wenn starke Säuren zu der Lösung eines metawolframsauren Alkali's gesetzt werden.

Laurent hat 5—6 verschiedene polymere Modificationen der Wolframsäure in ihren Salzen angenommen und sie Para-, Meta-, Iso- und Polywolframsäuren genannt. Riche nimmt nur 2 Modificationen an, die gewöhnliche und eine Metawolframsäure.

§. 838. 3. Wolframsaures Wolframoxyd, WoO_2, WoO_3, bildet sich, wenn Wolframsäure einer partiellen Reduction unterliegt, z. B. beim Glühen des Ammoniaksalzes im verschlossenen Tiegel oder bei mässigem Erhitzen der Wolframsäure in Wasserstoffgas; beim Behandeln von fein zertheilter Wolframsäure mit wenig Zink und Salzsäure u. s. w. Die Verbindung beider Stoffe scheint in verschiedenen Verhältnissen stattfinden zu können.

Die auf trocknem Wege dargestellte Verbindung ist eine tief schwarzblaue Masse; die auf nassem Wege dargestellte ein grünes bis indigblaues Pulver.

Salze der Wolframsäure.

§. 839. Die Verbindungen der Wolframsäure mit den Alkalien und der Magnesia sind in Wasser löslich; die übrigen sind unlöslich. Sie sind farblos, grösstentheils feuerbeständig, ziemlich schwer, und werden durch Säuren leicht zersetzt, indem sich anfänglich saure Salze und erst durch längeres Kochen mit überschüssigen Mineralsäuren freie Wolframsäure bildet. Die Verbindungsverhältnisse zwischen Säure und Basen sind ziemlich mannichfaltig, wie dieses schon aus den oben angeführten Annahmen Laurent's sich schliessen lässt.

§. 840. 1. Wolframsaures Ammoniak. Das, wie oben bereits angegeben wurde, aus dem mit Säuren behandelten Wolfram und der dadurch entstandenen Wolframsäure durch Digeriren mit Ammoniak und Umkrystallisiren des zuerst angeschossenen Salzes, unter Zusatz von etwas freiem Ammoniak, erhaltene Salz, krystallisirt in schönen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die nach Lotz die Zusammensetzung $3\,NH_4O$, $7\,WoO_3 + 6\,HO$ besitzen, und die derselbe als ein dem molybdänsauren Ammoniak (§. 824, c) analoges Doppelsalz betrachtet von der rationellen Formel $2(NH_4O, 2\,WoO_3) + NH_4O, 3\,WoO_3 + 6\,HO$. — Nach Riche besteht aber dieses Salz aus NH_4O, $4\,WoO_3$ und nimmt, je nach der Temperatur, bei der es krystallisirt, 4—6 Aequiv. HO auf.

Dieses Salz verliert bei 100° 4 Aequiv. Wasser, löst sich bei 10.7° in 26 Theilen, beim Sieden in 5,8 Th. Wasser, und ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich.

Wird eine Auflösung dieses Salzes bei höherer Temperatur verdampft, so bilden sich kleine, anscheinend triklinometrische, durch-

sichtige, glasglänzende Krystalle von der Formel $2(NH_4O, 2WoO_3) + NH_4O, WoO_3 + 3HO$, die bei 100° getrocknet 2 Aequiv. Wasser verlieren. Durch Auflösen dieses Salzes in Wasser und Krystallisirenlassen bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich wieder die Nadeln des Salzes mit 6 Aequiv. Wasser. — Kocht man dagegen die Auflösung des gewöhnlichen wolframsauren Ammoniaks längere Zeit, so entweicht Ammoniak und es bildet sich das oktaedrische wolframsaure Ammoniak von Marguerite, welches, nach Entfernung des zuerst krystallisirenden, noch unzersetzt vorhandenen, gewöhnlichen Salzes, durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge erhalten wird. Es ist nach Lotz $2(NH_4O, 4WoO_3) + 15HO$ und gibt mit Salzsäure oder Salpetersäure in der Kälte keinen Niederschlag.

Ferner lässt sich durch Mischen heisser Lösungen von 1 Aequiv. wolframsaurem Natron mit etwas mehr als 1 Aequiv. Chlorammonium ein, in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $2(NH_4O, 2WoO_3) + NaO, WoO_3 + 3HO$ erhalten, während bei der Mischung mit 2 Aequiv. Chlorammonium schuppige, perlmutterglänzende Krystalle entstehen, die nach dem Umkrystallisiren aus $3NaO, 7WoO_3 + 4(3NH_4O, 7WoO_3) + 14HO$ bestehen.

2. Wolframsaures Kali als neutrales Salz von der Zusammensetzung $KaO, WoO_3 + 5HO$ (nach Riche im reinen Zustande nur $KaO, WoO_3 + HO$), entsteht durch Digeriren oder Schmelzen von ätzendem oder kohlensaurem Kali mit nicht überschüssiger Wolframsäure. Das Salz krystallisirt in 6seitigen Säulen mit 2 breiteren Seitenflächen, wird an der Luft feucht, löst sich in 1 Th. kaltem und ½ Th. kochendem Wasser, reagirt alkalisch und schmeckt bitter. §. 841.

Beim Umkrystallisiren geht es leicht unter Freiwerden von Kali, noch leichter aber beim Kochen mit Wolframsäure, oder Schmelzen mit so viel derselben, als sich noch löst, in das saure Salz $KaO, 2WoO_3 + 2HO$ über, welches beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung als krystallinischer, unter dem Mikroskop rhombische Tafeln bildender Niederschlag sich ausscheidet. Löslich in 100 Th. Wasser von 16° und in ½ Th. kochendem. (Nach Lotz wäre dieses Salz als $3KaO, 7WoO_3$ anzusehen.) — Beim Erhitzen entweicht das Wasser, das Salz wird gelb und schmilzt zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. — Ein saures Salz von der Zusammensetzung $KaO, 2WoO_3 + 3HO$ erhielt Riche durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen, in der Form perlmutterglänzender Blättchen.

3. Neutrales und saures wolframsaures Natron werden wie die entsprechenden Kalisalze erhalten. Das neutrale besitzt im krystallisirten Zustande 2 Aequiv., das saure (für welches Lotz eine dem Kalisalz entsprechende Formel, nämlich $3NaO, 7WoO_3 + 2(NaO, 2WoO_3)$ §. 842.

$+$ NaO, WoO_3, annimmt) 4 Aequiv. Wasser. Ersteres Salz bildet leicht lösliche rhombische Blättchen, letzteres gestreifte Rhomboeder, die sich in 8 Th. kaltem Wasser lösen, beim Erhitzen schmelzen und beim Erkalten eine aus krystallinischen Nadeln bestehende Masse bilden.

§. 843. 4. Wolframsaures Wolframoxyd-Natron, WoO_2, WoO_3 $+$ NaO, WoO_3, wurde zuerst von Wöhler durch Schmelzen des sauren wolframsauren Natrons in einem Strome Wasserstoff, und Auslaugen mit Wasser in Gestalt kleiner, rothgelb metallglänzender, in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslicher Würfel dargestellt. Noch schöner und grösser können dieselben nach Wöhler und Wright erhalten werden, wenn das schmelzende saure wolframsaure Natron allmählig mit kleinen Stückchen metallischen Zinns versetzt und nicht zu lange geschmolzen wird. Man erhält dann bis stecknadelkopfgrosse Würfel, die mit concentrirter Kalilauge, dann mit Salzsäure und endlich mit Wasser gewaschen werden. Sie haben 6,617 spec. Gewicht und leiten die Elektricität vollkommen.

5. Die wolframsauren Salze der übrigen Metalloxyde werden grösstentheils durch gegenseitige Zersetzung neutraler Metallsalze und aufgelöster wolframsaurer Alkalien als weisse oder gelbe Niederschläge erhalten. Sie besitzen nach Lotz meist die Zusammensetzung: 3MO, $7WoO_3$ $+$ xHO oder M_2O_3, $7WoO_3$ $+$ xHO. Manche derselben, z. B. die Magnesia-, Zink- und Cadmium-Verbindung, bilden mit Ammoniak Doppelsalze.

§. 844. 6. Metawolframsaure Salze [die einzige nach Riche existirende Modification der gewöhnlichen Wolframsäure, siehe oben §. 837] entstehen durch Einwirkung des Wolframsäurehydrats, WoO_3, 2HO, auf wolframsaure Alkalien. Die sich bildenden Salze sind im Allgemeinen krystallisirbar, aber im aufgelösten Zustande wenig beständig. Sie wandeln sich durch Einwirkung von kaltem Wasser allmählig, durch Kochen mit starken Säuren oder Alkalien schnell, unter Abscheidung von schwer löslicher Wolframsäure, in die gewöhnlichen wolframsauren Salze um. Die metawolframsauren Salze färben die Lacmustinctur weinroth, während die gewöhnlichen wolframsauren Salze dies nicht thun.

Erstere geben mit vielen Metallsalzen keine Niederschläge, mit denen die letzteren solche geben. Säuren fällen aus ihnen bei gewöhnlicher Temperatur keine Wolframsäure, sondern erst beim Kochen. — Die metawolframsauren Salze sind im Allgemeinen MO, Wo_2O_6 zusammengesetzt.

Das §. 840 erwähnte oktaedrische wolframsaure Ammoniak ist nach Riche: NH_4O, 3HO, $3Wo_2O_6$ $+$ 10HO.

Verbindungen des Wolframs mit den übrigen Elementen.

1. Wolframchlorid von der Zusammensetzung $WoCl_2$ bildet sich sowohl beim Erhitzen von metallischem als von Schwefelwolfram in Chlorgas, wobei das Verbrennen mit dunkelrothem Lichte erfolgt und der entstehende rothe Dampf zu zarten, dunkelrothen, wolligen Nadeln, oder zu einer mennigähnlichen, geschmolzenen Masse von glänzendem Bruch sublimirt. Mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung allmählig in Salzsäure und Wolframoxyd. §. 845.

2. Wolframsuperchlorid, $WoCl_3$, will Riche durch die Einwirkung von trocknem Chlor auf Wolfram in ganz luftfreien, glühenden Porzellanröhren, in der Gestalt langer, stahlgrauer Nadeln, welche bei 218° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolzen und nach dem Erstarren eine graue, dem Jod ähnliche Masse bildeten, erhalten haben. Durch Wasser wurde diese Verbindung augenblicklich zersetzt. §. 846.

3. Ausser diesen beiden wurden noch Verbindungen nach folgenden Formeln erhalten:

a) $WoCl_2 + WoCl_3$; es bildet sich neben $WoCl_2$ bei der Verbrennung in Chlorgas; ist weniger flüchtig als $WoCl_2$ und bildet eine braunrothe krystallinische Masse oder braunrothe quadratische Prismen.

b) $WoCl_3 + WoO_3$ (oder nach Riche $WoCl_2O$) durch Glühen von 1 Wolframsäure mit 3 Kohle in Chlorgas, und nochmaliges Destilliren des Productes in Wasserstoffgas. Nach Borck ist die Formel dieser Verbindung $WoCl_3 + 2\,WoO_3$. Sie bildet gelbweisse, der Borsäure ähnliche Schuppen, die sich leicht zersetzen.

4. Bromwolfram, und zwar $WoBr_2$, $WoBr_2 + WoBr_3$ und $WoBr_3 + 2\,WoO_3$, bildet sich in analoger Weise.

5. Schwefelwolfram, Wolframsulfid, WoS_2, entsteht durch heftiges Glühen von 1 Theil Wolframsäure mit 6 Th. Zinnober; oder wenn über glühende Wolframsäure Schwefelwasserstoff geleitet wird; oder beim Erhitzen gleicher Theile 2fach-wolframsauren Kali's und Schwefels bis zum ruhigen Fliessen der Masse, dann Auslaugen mit Wasser. §. 847.

Das nach den beiden ersten Methoden erhaltene ist ein grauschwarzes weiches Pulver, welches durch Druck metallglänzend wird; das nach der letzteren Methode (Riche's) dargestellte bildet kleine Nadeln.

6. Das sogenannte Dreifach-Schwefelwolfram oder Wolframsupersulfid, WoS_3, welches durch Fällen der Schwefelsalze des Wolframs mittelst Säuren als leberbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag erhalten wird, ist wahrscheinlich nur ein Gemenge von WoS_2 und Wolframsäure mit Schwefel. Letzteren gibt es schon bei gelindem Erhitzen in verschlossenen Gefässen ab und es hinterbleibt WoS_2. Das Dreifach-Schwefelwolfram scheint eben so wenig im freien §. 848.

Zustande existiren zu können, wie unterschweflige Säure. Dagegen ist es

§. 849. 7. in den Dreifach-Wolframschwefelsalzen, Verbindungen von $Wo S_3$ mit Schwefelmetallen der Alkalien und alkalischen Erden nach der Formel $Wo S_3$, MS enthalten, die zum Theil krystallisirt erhalten werden können, wenn ihre wässrigen Lösungen mit Weingeist gemischt werden. Sie entstehen entweder beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der wolframsauren Alkalien, oder beim Auflösen von Wolframsäure oder Schwefelwolfram in den löslichen Schwefelmetallen der betreffenden Körper.

§. 850. 8. Phosphorwolfram von den Formeln Wo_3P_2 und Wo_4P beschreibt Wöhler in den Annal. der Ch. u. Ph., Bd. 79. Ersteres wurde durch Glühen von Wolfram in Phosphordampf, letzteres durch heftiges Glühen von 2 Aequiv. geschmolzener Phosphorsäure mit 1 Aequiv. Wolframsäure im Kohlentiegel erhalten. Beide sind schwer oxydirbar. Das letztere bildet lebhaft metallglänzende stahlfarbene 6seitige Prismen, die den elektrischen Strom leiten, und auf Kohle in Sauerstoff oder schmelzendem chlorsaurem Kali mit grossem Glanz verbrennen.

§. 851. 9. Verbindungen von Stickstoffwolfram mit Wolframamid und von beiden mit Sauerstoff unter dem Namen Wolframnitretamid und Wolframnitretamidoxyd beschreibt Wöhler im 73. Bande der Annal. der Ch. und Ph.

10. Das Wolfram legirt sich mit verschiedenen Metallen und macht dieselben meistens sehr spröde.

Analytische Nachweisung und Bestimmung des Wolframs.

§. 852. In seinen natürlich vorkommenden Verbindungen, dem Wolfram und Tungstein, so wie in den meisten künstlich dargestellten wolframsauren Salzen, ist das Wolfram dadurch leicht erkennbar, dass dieselben a) beim Behandeln mit starken Säuren die Wolframsäure als weisses Hydrat, oder beim Kochen als gelbe wasserfreie Säure unlöslich hinterlassen.

b) Die in Säuren unlösliche Wolframsäure löst sich leicht in Ammoniak, in Kali oder Natron auf, und die so erhaltenen Lösungen geben mit Kalk-, Baryt- und sämmtlichen schweren Metallsalzen Niederschläge, von denen einige in überschüssigem Ammoniak löslich sind.

c) In den Auflösungen der wolframsauren Salze bewirken weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium Niederschläge. Wird aber Schwefelwasserstoff in hinreichender Menge in dieselben geleitet, oder Schwefelammonium hinzugefügt und, nachdem dieses geschehen, eine Säure, z. B. Salzsäure, beigesetzt, so entstehen braune Niederschläge von Schwefelwolfram.

d) Metallisches Zink, Zinnchlorür, schweflige Säure, nterschwefligsaures Natron u. s. w. bewirken sowohl an der beeits ausgeschiedenen Wolframsäure, als auch an wolframsauren Salzen ei Gegenwart von etwas freier Säure, eine partielle Reduction und Bilung von bläulichem wolframsaurem Wolframoxyd. Am schönten und deutlichsten wird die Färbung, wenn den wolframsauren Salen Phosphorsäure im Ueberschuss zugesetzt und ein Stängelchen Zink ı die Flüssigkeit gebracht wird.

e) Mehrere nicht flüchtige organische Säuren, wie Weinsäure, itronensäure u. s. w., wirken auf lösliche wolframsaure Salze nicht llend. Durch ihre Anwesenheit wird ferner auch der Eintritt der blauen ärbung, den die in d) genannten reducirenden Stoffe bewirken würden, ıfgehoben.

f) Essigsäure wirkt dagegen fällend, verhindert auch nicht die ärbung durch Zink, modificirt aber die durch Zinnchlorür entstehende aue Färbung in eine braune.

g) Vor dem Löthrohr auf der Kohle wird Wolframsäure für sich ırch die Reductionsflamme schwarz, bei Zusatz von sehr wenig Natron ıtsteht metallisches Wolfram. Borax gibt damit ein farbloses Glas in r äusseren, ein gelbliches oder braunes in der inneren Flamme. Phoshorsalz gibt damit ein farbloses oder schwach gelbes, in der Reıctionsflamme aber ein blaues Glas, welche Färbung namentlich leicht ırch Zusatz von etwas Stanniol entsteht. Anwesenheit von Eisenverndungen bewirken dagegen eine blutrothe Färbung, die aber durch nn verschwindet, indem dann eine blaue oder bei grossem Eisengehalt r Probe eine grüne Färbung entsteht.

Quantitativ lässt sich die Wolframsäure nicht dadurch bestimmen, §. 853.
ss man sie aus ihren Auflösungen in Alkalien oder in Schwefelalkalien ırch Säuren fällt. In beiden Fällen wird sie nicht vollständig niederschlagen. Auch die Behandlung der in Wasser unlöslichen Wolframrbindungen, z. B. des natürlichen Wolframs, mit starken Säuren, und rauf mit Ammoniak, Verdunsten der ammoniakalischen Lösung und ühen gibt keine ganz zuverlässigen Resultate, indem diese Lösung in nmoniak noch eine geringe Menge einer Eisenverbindung enthält. Die ste Methode ist daher die, die wolframsaure Verbindung, z. B. Wolfm, mit 3 Theilen kohlensaurem Kali in einem Platintiegel zu schmelzen, zurückbleibenden Oxyde vollständig auszuwaschen, die erhaltene Löng mit Salpetersäure nahezu zu neutralisiren (wobei man etwa sich scheidende Kieselsäure durch Filtration entfernen kann) und hierauf Wolframsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul unter hliesslichem Zusatz von so viel Ammoniak, dass ein schwarzer Niederhlag zu entstehen beginnt, zu fällen. Der zuerst mit Wasser und schliess-

lich, um das Milchigwerden zu verhüten, mit sehr verdünntem salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschene Niederschlag gibt nach dem Glühen reine Wolframsäure (Wöhler). Anstatt des salpetersauren Quecksilberoxyduls hat Hirzel frisch gefälltes Quecksilberoxyd empfohlen, mit welchem die bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure versetzte Lösung 24 Stunden lang digerirt und der Niederschlag dann wiederholt geglüht werden soll. — Sollte Kieselerde oder Titansäure mit in dem Rückstande sein, so bleiben diese beim Digeriren desselben mit kohlensaurem Natron ungelöst zurück.

§. 854. Für die Trennung der Wolframverbindungen von anderen Metallen liegen die nöthigen Directiven in der Unlöslichkeit der Wolframsäure in starken Mineralsäuren und in der Löslichkeit derselben in kaustischen und kohlensauren Alkalien.

Vanadium, V = 68,6.

§. 855. Der Name Vanadium, Vanadin ist von der skandinavischen Gottheit Vanadis (Freya) entlehnt. Das Vanadium wurde als eigenthümlicher Stoff von Sefström im Jahre 1830 in dem aus den Taberger Erzen dargestellten Eisen entdeckt, nachdem bereits im Jahre 1801 Del Rio in dem Roth-Bleierz von Ximapan in Mexiko das Vanadin als eigenthümlichen Körper erkannt und Erythronium genannt hatte. Del Rio's Entdeckung wurde später von Wöhler bestätigt.

Das Vanadin gehört zu den selten vorkommenden Elementen. Es findet sich in manchen Eisenerzen (Schweden, Haverloh am Harz, Staffordshire in England, Tuttlingen und Wasseralfingen in Würtemberg, Perm in Russland), wo es namentlich in die Schlacken des Eisens übergeht, aber auch in dem Roh- und Stabeisen noch anwesend ist; Wöhler fand dasselbe in den Joachimsthaler Uranerzen und, wie schon oben erwähnt, in dem Rothbleierz von Ximapan. Endlich findet sich dasselbe an Bleioxyd und Zinkoxyd gebunden in dem Aräoxen von Dahn in der bairischen Pfalz, und als vanadinsaures Bleioxyd im Dechenit und Eusynchit von Hofsgrund bei Freiburg in Baden.

§. 856. Zur Darstellung der Vanadin-Verbindungen bedient man sich in der Regel des vanadinhaltigen Eisens, oder auch der Eisenerze. (Bohnerz von Haverloh am Harz.) — Im ersteren Falle behandelt man das Eisen mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei bilden sich unter Auflösung des Eisens körnige, in der verdünnten Schwefelsäure unlösliche Rinden. Diese werden nach dem Abwaschen mit Salpetersäure geschmolzen, mit Wasser

xtrahirt und aus der filtrirten Lösung durch Salmiak vanadinsaures Am-
ioniak gefällt. — Eisenerze werden nach Wöhler fein gepulvert, mit
¼ Salpeter gemischt und ½ — 1 Stunde lang im Tiegel geglüht. Die
rkaltete Masse wird zerrieben und mit wenig Wasser ausgekocht. Die
elbe, vanadinsaures, chromsaures, phosphorsaures, salpetrigsaures und
ieselsaures Kali nebst Thonerde enthaltende Lösung wird mit so viel
alpetersäure versetzt, dass sie noch schwach alkalisch bleibt und dass
icht salpetrige Säure frei wird, welche sonst die Vanadin- und Chrom-
äure reduciren würde. Kieselsäure und Thonerde scheiden sich dabei
) und werden durch Filtration entfernt. Man versetzt das Filtrat mit
berschüssigem Chlorbaryum, und kocht den ausgewaschenen, aus vana-
n-, chrom- und phosphorsaurem Baryt bestehenden Niederschlag noch
ucht mit verdünnter Schwefelsäure. Das Filtrat wird durch Eindampfen
oncentrirt, nachdem es vorher mit Ammoniak gesättigt worden ist, und
ı die concentrirte Lösung wird ein Stück Salmiak gelegt. Das sich
ach und nach abscheidende weisse oder gelbe Krystallpulver ist vana-
nsaures Ammoniak. — Man kann auch nach dem Auslaugen des mit
alpeter geglühten Eisensteins die erhaltene Lösung mit Salmiak kochen,
odurch Kieselsäure und Thonerde nebst einem Theil Vanadinsäure ge-
llt werden. Man schmilzt den Niederschlag mit kohlensaurem Kali und
chwefel, zieht mit Wasser aus und fällt durch verdünnte Schwefelsäure
raunes Schwefelvanadium. — Oder man reducirt die Lösung mit schwef-
ger Säure, neutralisirt mit Ammoniak, filtrirt und entzieht dem Nieder-
chlage durch Digestion mit einer concentrirten Schwefelammonium-Lösung
as Vanadinoxyd, welches man dann aus der Schwefelammonium-Lösung
ittelst Salzsäure als Schwefelvanadin fällt. Aus den nach einer dieser
ethoden dargestellten Verbindungen lassen sich die Vanadinpräparate
arstellen.

Das metallische Vanadium wird aus der Vanadinsäure durch §. 857.
rhitzen mit Kalium in gut geschlossenen Porzellantiegeln, oder aus dem
hlorvanadium durch Erhitzen in trocknem Wasserstoff oder in Am-
oniakgas dargestellt.

Nach ersterem Verfahren bildet es ein schwarzes Pulver, nach letz-
rem eine silberweisse, zum Theil an dem Glase spiegelglänzend haftende
asse. Es oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft
nd nicht im Wasser. Bis zum Rothglühen erhitzt, entzündet es sich
nd verbrennt zu schwarzem Oxyd. Es ist in der Hitze der stärksten
efen unschmelzbar. Salzsäure, Schwefelsäure und Flusssspathsäure grei-
n es kaum an, dagegen löst es sich äusserst leicht in Salpetersäure
der Königswasser mit dunkelblauer Farbe. Schmelzende Alkalien ver-
ndern es nicht, und auch schmelzender oder dampfförmiger Schwefel
t ohne Einwirkung auf dasselbe.

Verbindungen des Vanadiums.

§. 858. 1. Vanadinsuboxyd, VO = $\frac{\begin{array}{r}89{,}54\ V\\10{,}46\ O\end{array}}{100{,}00}$, entsteht beim Glühen der Vanadinsäure in Wasserstoff als schwärzlich-graues, metallglänzendes Pulver, welches weder Verbindungen mit Säuren noch mit Basen bildet.

§. 859. 2. Vanadinoxyd, VO_2 = $\frac{\begin{array}{r}81{,}06\ V\\18{,}94\ O\end{array}}{100{,}00}$, wird durch Rothglühen eines Gemenges aus 9½ Theilen Vanadinsuboxyd und 11½ Th. Vanadinsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhalten. Es ist schwarz, unschmelzbar, in Wasser unlöslich.

Als Hydrat erhält man es, wenn Vanadinoxydsalze durch kohlensaure Alkalien in geringem Ueberschuss zersetzt werden. Es bildet einen grünweissen, an der Luft sich allmählig braun färbenden, beim schwachen Glühen in Kohlensäure sein Wasser verlierenden und zu schwarzem Oxyd werdenden Niederschlag.

Sowohl das geglühte Oxyd, als das Hydrat lösen sich in Säuren und bilden mit denselben blaue Lösungen, während die trocknen Salze braun oder grün sind; sie besitzen einen adstringirend süsslichen Geschmack.

Auch mit basischen Körpern verbindet sich das Vanadinoxyd, weshalb man es auch vanadinige Säure genannt hat. Das Hydrat löst sich in wässrigen und kohlensauren Alkalien mit dunkelbrauner Farbe. Diese Lösungen geben mit den schweren Metallsalzen Niederschläge.

§. 860. 3. Vanadinsäure, VO_3 = $\frac{\begin{array}{r}74{,}04\ V\\25{,}96\ O\end{array}}{100{,}00}$, wird durch gelindes Erhitzen des vanadinsauren Ammoniaks in einem offenen, schief stehenden Platintiegel, unter öfterem Umrühren, bis die anfänglich schwärzliche Masse dunkelroth geworden ist, erhalten.

Ziegelroth bis rostgelb, beim stärkeren Erhitzen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzend, und dann (wenn oxydfrei) krystallinisch erstarrend, wobei die Masse noch einmal von dem Rande nach der Mitte zu ins Erglühen geräth. Die Vanadinsäure ist nicht flüchtig, in Wasser mit hellgelber Farbe (wiewohl etwas schwer) löslich, feuchtes Lacmus-Papier röthend. 1 Theil der Säure bedarf etwa 1000 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff, schweflige, phosphorige, Untersalpeter-Säure, durch Salzsäure (unter Chlorentwicklung), so wie durch viele organische Substanzen, wie Kleesäure, Weingeist, Weinsäure u. s. w. reducirt.

Die Vanadinsäure vereinigt sich sowohl mit Säuren in bestimmten ·rhältnissen, z. B. mit $2 SO_3 + HO$ (Fritzsche), mit $3 SO_3$ (Ber- ·lius), zu rothbraunen Lösungen, oder beim Abdampfen zu gelben ystallinischen Verbindungen, als auch andererseits mit den Basen zu nadinsauren Salzen. Die neutralen Salze sind gelb, die sauren th, und können zum Theil krystallisirt erhalten werden.

Das vanadinsaure Ammoniak kann als neutrales Salz in §. 861.
ıer weissen und gelben Modification erhalten werden. Erstere ent- ·ht beim Uebersättigen der Vanadinsäure mit Ammoniak und Erwärmen r Flüssigkeit und bildet selbst nach dem Umkrystallisiren eine farb- ·e krystallinisch-körnige Masse, die in kaltem Wasser schwer und ohne rbung löslich ist; letztere Modification bildet sich, wenn nicht erwärmt, ndern die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Sie det undeutliche, citronengelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die rch Weingeist gefällt werden.

Das saure vanadinsaure Ammoniak entsteht, wenn zu einer chenden Lösung des neutralen Salzes nach und nach kleine Mengen ncentrirter Essigsäure zugesetzt werden. Dabei färbt sich die Flüssig- ıt roth und scheidet beim Erkalten rothgelbe undeutliche kleine Kry- ılle, oder beim freiwilligen Verdunsten (vor Staub geschützt) grössere the Krystalle von der Zusammensetzung $NH_4O, 2VO_3 + 4HO$ ab.

In analoger Weise können auch die Salze des Kali's und Natrons ıalten werden, und das zweifach-vanadinsaure Natron krystalli- ·t in grossen, glänzenden, hochrothen Tafeln von der Zusammensetzung $O, 2VO_3 + 9HO$, die ein sehr starkes Färbungsvermögen für Wasser ben, indem eine Lösung von 1 Theil Salz in 214000 Theilen Wasser ch deutlich gelb ist. — In Alkohol sind diese Salze unlöslich.

4. Vanadinsaures Vanadinoxyd scheint sich in verschiedenen §. 862.
rhältnissen bilden zu können, wenn Vanadinoxydhydrat feucht der Luft sgesetzt wird, oder wenn Vanadinsäure mit reducirenden Stoffen zu- mmenkommt. Es bildet purpurfarbene, grüne, gelbgrüne und pome- ızengelbe Lösungen.

5. Vanadinsuperchlorid, VCl_3, entsteht, wenn trocknes Chlor- §. 863.
s über ein glühendes Gemenge von Vanadinoxyd oder Vanadinsäure ıd Kohle geleitet, oder wenn Vanadinsuboxyd in Chlorgas erhitzt wird. ·n Ueberschuss des Chlors entfernt man durch einen trocknen Luft- ·om. Dunkelgelbe Flüssigkeit, an feuchter Luft zinnoberrothe Nebel n Salzsäure und Vanadinsäure bildend, mit Wasser rasch sich zer- tzend, bei $+ 127$ siedend.

6. Vanadinsulfid, VS_2, entsteht, wenn Vanadinoxyd in einem §. 864.
rome von Schwefelwasserstoffgas zum Rothglühen erhitzt wird. Schwarze öcklige Masse, die zerrieben ein braunes Pulver gibt.

§. 865. 7. Dreifach-Schwefelvanadium oder Vanadinsupersulfid, VS_3, soll der braune Niederschlag sein, welcher durch Säuren in den mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium behandelten Vanadinsäure-Lösungen entsteht. Er verliert schon bei gelindem Erhitzen in einer Retorte 1 Aequiv. Schwefel, und ist daher gleich den früher genannten Supersulfiden des Molybdäns, Wolframs u. s. w. wahrscheinlich nur ein Gemenge von VS_2 mit S.

Mit den Schwefelmetallen der Alkalien bildet das Dreifach-Schwefelvanadium die sogenannten Vanadinschwefelsalze, d. h. lösliche Verbindungen, in denen 1 Aequiv. Schwefelalkalimetall mit 1 Aequiv. Dreifach-Schwefelvanadium verbunden ist. Sie entstehen beim Sättigen der Auflösung einfach-vanadinsaurer Salze mit Schwefelwasserstoff, oder mit Schwefelammonium, oder auch beim Schmelzen vanadinhaltiger Stoffe mit kohlensauren Alkalien und Schwefel.

Analytisches Verhalten der Vanadinverbindungen.

§. 866. Die Nachweisung von Vanadin in Eisenerzen und daraus gewonnenen Frischschlacken und Roheisen geht schon zum Theil aus dem oben Mitgetheilten hervor. Ebenso wird die Auffindung desselben in Uran- und Bleierzen leicht sein, wenn man sich erinnert, dass das Vanadin durch Schmelzen mit salpetersauren Salzen lösliche Verbindungen bildet, und dass es auch als Schwefelvanadium-Schwefelkalium oder Schwefelvanadium-Schwefelammonium in Wasser löslich ist und aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt wird. Man hat es bei den Untersuchungen grösstentheils mit in Säuren aufgelöstem Vanadinoxyd oder mit in Wasser aufgelösten vanadinsauren Salzen zu thun.

1. Die Vanadinoxydsalze bilden blau gefärbte Lösungen, die gegen Reagentien folgendes Verhalten zeigen:

a) Kaustische und kohlensaure Alkalien fällen grauweisses Oxydhydrat, welches im Ueberschuss der Fällungsmittel mit bräunlicher Farbe sich löst.

b) Concentrirte Salpetersäure gibt beim Abdampfen einen rothen Rückstand.

c) Schwefelwasserstoff gibt keine Fällung.

d) Schwefelammonium erzeugt einen braunen, im Ueberschuss des Schwefelammoniums mit Purpurfarbe löslichen Niederschlag von VS_2.

e) Ferrocyankalium gibt einen gelben, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

f) Gallustinctur färbt die Lösungen der Vanadinoxydsalze dintenartig, und nach einiger Zeit setzt sich fast alles Vanadinoxyd in Verbindung mit Gerbsäure als schwarzer Niederschlag ab.

2. Die vanadinsauren Salze sind weiss, gelb oder roth; das Baryt- und Bleisalz sind schwer löslich. Beide geben, mit concentrirter Salpetersäure zur Trockne verdampft, einen ziegelrothen Rückstand.

a) Schwefelwasserstoff fällt weder aus neutralen, noch basischen, noch sauren Lösungen Schwefelvanadin, färbt aber durch Reduction die Lösungen blau oder braun, und aus freier Vanadinsäure setzt sich ein graubraunes Gemenge von Oxydhydrat und Schwefel ab.

b) Schwefelammonium fällt saure Lösungen mit brauner Farbe, während die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit in Folge der nicht vollständigen Fällung, aber Reduction eine blaue Farbe annimmt. Neutrale und alkalische Lösungen werden durch Schwefelammonium nicht gefällt, aber roth gefärbt. Der aus sauren Lösungen erhaltene Niederschlag löst sich in überschüssigem Schwefelammonium auf. Säuren fällen aus der Lösung Schwefelvanadium.

c) Saure Lösungen der vanadinsauren Salze oder freie Vanadinsäure werden durch Kochen mit Oxalsäure, Weinsäure, Alkohol, schwefliger Säure, unterschwefligsaurem Natron u. s. w. reducirt und die Flüssigkeit in Folge dessen blau gefärbt.

d) Borax und Phosphorsalz werden durch Vanadinsäure in der äusseren Flamme gelb oder bei geringen Mengen gar nicht gefärbt. In der inneren Flamme nehmen sie eine grüne Farbe an, wie durch Chrom.

Die quantitative Bestimmung des Vanadins geschieht als Vana- §. 867.
dinoxyd durch Glühen in Wasserstoff.

Die vollständige Ausfällung der Vanadinsäure und damit ihre Trennung von anderen Stoffen ist jedoch kaum möglich. Sie fällt zwar auf Zusatz von Ammoniak durch Quecksilberchlorid, oder durch salpetersaures Quecksilberoxydul, aber nicht vollständig, und die geglühten Niederschläge ergeben stets um einige Procente Vanadinsäure zu wenig (v. Hauer). Am besten eignet sich noch zur Ausfällung das vanadinsaure Ammoniak durch seine Unlöslichkeit in Salmiak und in Weingeist. — Auch die Fällung als Schwefelvanadium ist, wie schon oben erwähnt wurde, keine vollständige.

Die Trennung der Vanadinsäure von Bleioxyd und Baryt ist nur durch Schmelzen mit doppelt schwefelsauren Alkalien vollständig erzielbar. Wasser löst das entstandene vanadinsaure und das überschüssige schwefelsaure Alkali auf, während schwefelsaures Bleioxyd oder Baryt unlöslich bleiben. Da phosphorsaures und arsensaures Bleioxyd, ferner Chlorblei durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt werden, vanadinsaures Bleioxyd aber nicht, so ist in diesem Verhalten ein Mittel gegeben, Vanadinsäure von Phosphorsäure und Arsensäure, so wie von Salzsäure, zu trennen.

Chrom, Cr = 26,24.

§. 868. Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Es kommt nicht sehr häufig vor, findet sich aber als färbende Substanz in geringer Menge in vielen Mineralien vor, z. B. im Smaragd, Strahlstein, Olivin, Uwarowit, Pyrop, Serpentin, Spinell u. s. w. — Am reichlichsten ist es in dem Chromeisenstein $\begin{pmatrix} FeO \\ MgO \end{pmatrix} \begin{matrix} Cr_2O_3 \\ Al_2O_3 \end{matrix}$ enthalten, der auch zur Darstellung der Chromverbindungen verwendet wird. Ausserdem findet es sich noch als Chromocker (unreines Cr_2O_3) und als Krokoit (PbO, CrO_3), Phönizit ($3PbO, 2CrO_3$) und Vauquelinit ($2(3PbO, 2CrO_3) + (3CuO, 2CrO_3)$).

§. 869. Der Chromeisenstein wird im fein gepulverten Zustande mit der doppelten Gewichtsmenge einer Mischung aus gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Kali geschmolzen. Die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt, gibt an dasselbe neutrales chromsaures Kali nebst geringen Mengen von Thonerde, Kieselsäure und Mangansäure ab. Durch Kochen mit etwas kohlensaurem Ammoniak werden diese entfernt. Man übersättigt nun mit Salpetersäure und dampft ein, wobei zweifach chromsaures Kali in grossen rothen Krystallen ziemlich rein herauskrystallisirt. Es kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Dampft man dagegen die erhaltene, von Thonerde u. s. w. befreite Auflösung ohne Zusatz von Salpetersäure ein, so schiesst das neutrale chromsaure Kali in gelben Krystallen an.

§. 870. Metallisches Chrom erhält man aus dem Chromoxyd durch Glühen mit Kienruss, Leinöl u. s. w. in Kalk- oder Kohlentiegeln bei sehr hohen Temperaturen in spröden, grauweissen Metallkörnern von 5,9 spec. Gewicht, von der Härte des Korunds. Es wird von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, von Schwefelsäure kaum, von verdünnter oder concentrirter Salpetersäure gar nicht angegriffen (Deville).

Fremy stellte das metallische Chrom dadurch dar, dass er Natrium in Dampfform mittelst eines Wasserstoffstromes zu rothglühendem, in einem Porzellanschiffchen befindlichem Chromchlorid leitete. Er erhielt das Chrom in glänzenden, dem regulären System angehörenden, sehr harten, der Einwirkung aller Säuren und selbst des Königswassers widerstehenden Krystallen.

Wöhler vermischt 1 Theil Chromchlorid mit 2 Theilen eines, aus 7 Theilen Kochsalz und 9 Theilen Chlorkalium bestehenden Gemenges, drückt die Masse fest in einen irdenen Tiegel, legt hierauf 2 Theile gra-

nulirtes Zink darauf und deckt dieses wieder mit dem Gemenge von Kochsalz und Chlorkalium. Der Tiegel wird nun bis zum Glühen und Schmelzen der Masse erhitzt. Sobald das Zink zu sieden beginnt, was man an dem brodelnden Geräusch hört, vermindert man die Hitze und erhält nur noch etwa 10 Minuten die Masse im Fluss. Man findet in dem Tiegel einen Zinkregulus unter einer grünen Schlacke. Nachdem der Regulus mit Wasser gut abgewaschen ist, erscheint seine Oberfläche schimmernd von kleinen ausgeschiedenen Chromkrystallen. Man legt ihn in verdünnte Salpetersäure und entfernt dadurch das Zink, und indem man das unlöslich bleibende schliesslich mit Salpetersäure erwärmt, wird auch das im Zink vorhandene Blei weggenommen, und das krystallinische Chrom bleibt zurück.

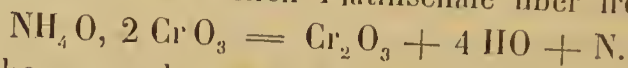
Das nach dieser letzteren Methode erhaltene Chrom ist ein hell- §. 871.
graues, krystallinisch schimmerndes Pulver, welches dem bewaffneten Auge deutliche, sehr scharfe Rhomboeder von grossem Glanze und fast zinnweisser Farbe zeigt, die häufig tannenbaumartig aggregirt sind. Das spec. Gewicht ist = 6,81 bei 25° C. Es wirkt nicht auf die Magnetnadel. An der Luft erhitzt, läuft es gelb und blau an, ohne zu verbrennen. Auf schmelzendem chlorsaurem Kali verbrennt es mit blendendweissem Feuer zu chromsaurem Kali. Auf schmelzendem Salpeter wird es sehr leicht, aber ohne Feuererscheinung zu Chromsäure oxydirt. Schmelzendes kohlensaures Natron oxydirt es nicht. In Chlorgas erhitzt verglimmt es lebhaft zu violettem Chlorid. Salzsäure löst das Chrom leicht zu blauem Chlorür unter Entwicklung von Wasserstoff. Kalte verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung, beim Erwärmen tritt plötzlich sehr heftige Einwirkung auf, und das rückständige Metall löst sich dann selbst nach dem Abwaschen leicht in verdünnter kalter Schwefelsäure. —

Endlich lässt sich auch das Chrom, wie Bunsen gezeigt hat, auf elektrolytischem Wege aus chromchloridhaltiger Chromchlorürlösung in ähnlicher Weise erhalten, wie bereits §. 383 beim Baryum beschrieben wurde. Bunsen erhielt auf diesem Wege Chrom in mehr als 50 Quadratmillimeter grossen Blechen, welche zusammenhängend, aber spröde, und auf der dem Platinpol anliegenden Fläche vollkommen blank und metallglänzend waren.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

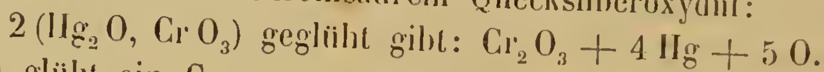
1. Chromoxydul, CrO, scheidet sich aus der Lösung des Chrom- §. 872.
chlorürs auf Zusatz von Alkalien als dunkelbraunes Hydrat ab, wird aber alsbald durch Wasserzersetzung unter Entwicklung von Wasserstoff in Chromoxyduloxyd umgewandelt. — Ein magnetisches Oxyduloxyd hat Wöhler vor Kurzem dargestellt.

§. 873. 2. Chromoxyd, $Cr_2O_3 = \begin{array}{r} 68{,}62\ Cr \\ 31{,}38\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$. Man kann das reine Chromoxyd auf verschiedene Weise erhalten, und zwar entweder amorph, oder krystallinisch. Amorphes Chromoxyd erhält man z. B. nach Böttger in Form aufgerollter Theeblättchen durch Erhitzen von doppelt chromsaurem Ammoniak in einer flachen Platinschale über freier Flamme.



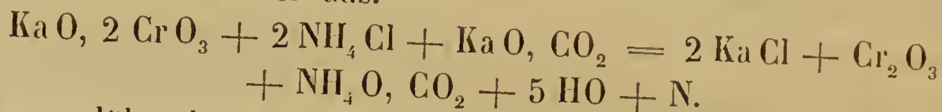
$$NH_4O,\ 2\ CrO_3 = Cr_2O_3 + 4\ HO + N.$$

Oder durch Glühen von chromsaurem Quecksilberoxydul:



$$2\ (Hg_2O,\ CrO_3)\ \text{geglüht gibt:}\ Cr_2O_3 + 4\ Hg + 5\ O.$$

Oder man glüht ein Gemenge aus 1 Theil doppelt-chromsaurem Kali, 1½ Theil Salmiak und 1 Theil kohlensaurem Kali, und wäscht die geglühte Masse mit Wasser aus.



$$KaO,\ 2\ CrO_3 + 2\ NH_4Cl + KaO,\ CO_2 = 2\ KaCl + Cr_2O_3 + NH_4O,\ CO_2 + 5\ HO + N.$$

Oder man glüht chromsaures Kali für sich, oder mit Salmiak, Schwefel oder mit Stärkmehl gemischt und wäscht gut aus.

In kleinen glänzenden rhomboedrischen Krystallen, von dunkelgrüner, fast schwarzer Farbe, isomorph mit dem Korund (Al_2O_3), erhält man das Chromoxyd nach Wöhler, wenn Chlorchromsäure in Dampfform durch eine glühende Porzellanröhre geleitet wird, oder nach Fremy wenn rothglühendes neutrales chromsaures Kali der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt und mit Wasser ausgewaschen wird; nach Schiff, wenn zweifach-chromsaures Kali und Chlornatrium in einem hessischen Tiegel mit Chlornatrium gedeckt stark rothglühend gemacht werden.

Das amorphe Chromoxyd ist je nach seiner Darstellung von rein grüner oder dunkelgraugrüner Farbe, unlöslich in Wasser und Alkalien, langsam und schwierig löslich in Säuren, insbesondere wenn es scharf geglüht wurde. Schmelzendem Borax oder Phosphorsalz ertheilt das Chromoxyd eine smaragdgrüne Farbe.

Chromoxydhydrat existirt nach Lefort in 4 verschiedenen Modificationen.

a) Cr_2O_3, 9 HO bildet einen violetten Niederschlag, wenn die unten zu erwähnenden rothen Salze des Chromoxyds mit Alkalien zerlegt werden.

b) Cr_2O_3, 7 HO scheidet sich als graulich-grüner Niederschlag aus, wenn die rothe Lösung, welche durch Zusatz von Chromalaun-Lösung zu überschüssigem Ammoniak erhalten wird, gelinde erwärmt wird.

c) Cr_2O_3, 6 HO bildet den grünen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich bei längerem Stehen einer mit überschüssigem Alkali erhaltenen Auflösung des grünen Chromoxyds an der Luft bildet. Wird beim Trocknen schwarz und ziemlich hart.

d) Cr_2O_3, 5 HO entsteht beim Kochen sämmtlicher Modificationen ler Chromoxydsalze mit überschüssigen Alkalien.

Nach neueren Untersuchungen von Fremy sollen aber nur 2 verchiedene Hydrate existiren, denen auch zwei verschiedene Salzreihen ntsprechen. Er unterscheidet: a) Metachromoxydhydrat, Cr_2O_3, HO, welches aus den violetten Salzen durch Ammoniak gefällt wird. :s ist in Essigsäure, Ammoniak und in verdünnter Kalilauge löslich, ird aber durch kochendes Wasser, durch die Anwesenheit concentrirter alzlösungen, durch längere Berührung mit kaltem Wasser, durch Trocken, Reiben u. s. w. in die in Essigsäure, Ammoniak und Kali unlösche Modification, von Fremy b) Chromoxydhydrat genannt, umwandelt. Dieselbe Modification fällt auch nieder, wenn die grünen ılze des Chromoxyds mit Ammoniak gefällt werden. Durch Kochen it überschüssiger Säure und Fällen mit Ammoniak geht aber das Chromyd wieder in das Metachromoxyd über.

Das Chromoxyd, welches in so vielen Beziehungen der Thonerde eicht und mit ihr isomorph ist (§. 129), kann sich auch gleich dieser wohl mit basischen als sauren Oxyden verbinden. Es ist amphoter.

Die Verbindungen des Chromoxyds mit den basischen Oxyn sind jedoch, wie aus dem über die Hydrate des Chromoxyds Mittheilten bereits hervorgeht, zum Theil schon durch Kochen oder Stehen der Luft zersetzbar. — Es ist zu diesen Verbindungen auch die türlich vorkommende Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul im romeisenstein zu zählen, und endlich jene Verbindungen aus Chromyd und Chromoxydul, die nach Bunsen bei verminderter Stromhtigkeit auf elektrolytischem Wege anstatt des metallischen Chroms h ausscheiden.

Amido-Chromverbindungen.

Es wurden schon oben die neueren Untersuchungen Fremy's über Chromoxydhydrate mitgetheilt und dabei erwähnt, dass nur das Metaomoxydhydrat in überschüssigem Ammoniak löslich ist. Lässt man solches Metachromoxydhydrat gleichzeitig Ammoniak und ein Amniak-Salz einwirken, so löst sich dasselbe vollständig unter Bildung Verbindungen auf, die durch ihre schöne violett-rosenrothe Farbe gezeichnet sind. Durch Fällung mittelst Alkohol und rasches Trocknen Vacuum konnte Fremy dieselben isoliren und vor dem zersetzenden fluss des Alkohols bewahren. — Die mittelst Chlorammonium erhal- Verbindung ist von schön violetter Farbe, löst sich in Wasser zu r violett-rosenrothen Flüssigkeit, die kaum alkalisch reagirt (trotzdem Ammoniak in beträchtlicher Menge an der Bildung der Verbindung heil nimmt), wird mit salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt, obschon §. 874.

der Körper die Elemente des Chlorwasserstoffs enthält, und durch di gewöhnlichen Reagentien lässt sich darin kein Chrom nachweisen, trotz dem dass es reichlich darin vorhanden ist. — Beim Sieden der Lösun entwickelt sich dagegen reichlich Ammoniak, Chromoxydhydrat scheide sich aus und Silberlösung gibt in dem Filtrat nunmehr reichliche Fällung

Bleibt die Auflösung einer solchen Amido-Chromverbindung einig Zeit bei Luftzutritt sich selbst überlassen, so entweicht Ammoniak, Am moniaksalz tritt in der Flüssigkeit auf, und es scheidet sich ein unlös licher violetter Körper ab, welcher nicht krystallinisch ist, sondern rund liche durchsichtige schillernde Körnchen bildet, und sich durch siedende Wasser leicht in Cr_2O_3, NH_3 und 12 HO zerlegt.

Durch Einwirkung von Säuren auf diesen, von Fremy, gleich de ersteren Verbindung, aus welcher er entstand, als eine Amid-Verbindung betrachteten Körper, tritt ein Theil des Chromoxyds mit der einwirken den Säure zu einem Chromoxyd-Salz zusammen; der übrige Theil de vorhandenen Chromoxyds bildet aber mit allem vorhandenen Ammoniak und mit 3 Aequiv. der einwirkenden Säure ein componirtes Salz eine neuen, von Fremy Roseochrombase genannten Basis von der Forme Cr_2O_3, 4 NH_3. — Auch die, wie oben erwähnt, durch Zusatz von Alkoho aus den rosenrothen Lösungen des Metachromoxyds in Ammoniak un Ammoniak-Salzen entstehenden Niederschläge geben mit concentrirten Säuren in der Kälte behandelt Roseochromsalze.

Die Auflösungen der Roseochromsalze sind fast rein rosenroth. Am leichtesten krystallisirt das salzsaure Salz, und zwar in schönen regulären Oktaedern, von der Formel (Cr_2O_3, 4 NH_3), 3 HCl. Mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Salz krystallisirbare Doppelverbindungen.

Neben dieser Roseochrombase hat Fremy noch zwei weitere Verbindungen wahrgenommen, von denen die eine ein in schönen geraderhombischen Prismen anschiessendes Salz bildet, während die andere sehr leicht lösliche Verbindungen bildet. Beide sind aber erst noch näher zu untersuchen.

Fremy ist geneigt, diese Chrombasen als den Kobaltbasen (siehe §. 498) analog zu betrachten. Jedenfalls ist es höchst merkwürdig, dass trotz der Anwesenheit von 4 Aequiv. NH_3 in den Roseochromsalzen die Sättigungscapacität des Chromoxyds dieselbe bleibt, nämlich 3 Aequiv. Säure auf 1 Aequiv. Cr_2O_3.

Chromoxyd-Salze.

§. 875. Wie das Chromoxyd als Hydrat in verschiedenen Modificationen auftreten kann, so scheint dieses auch in den Verbindungen desselben mit Säuren der Fall zu sein. Man kennt hauptsächlich violette und grüne

Salze des Chromoxyds, von denen die ersteren in die letzteren beim Kochen oder Trocknen bei erhöhter Temperatur unter Wasserverlust übergehen, während die grünen durch Erwärmen mit wenig Salpetersäure wieder zu violetten werden. Uebrigens sind mit Ausnahme des schwefelsauren Chromoxyds und des schwefelsauren Chromoxyd-Kali's (Chromalauns) die übrigen Verbindungen noch sehr wenig untersucht.

a) Schwefelsaures Chromoxyd. Wie das Eisenoxyd, so verbindet sich auch das Chromoxyd in mehreren Verhältnissen mit der Schwefelsäure. §. 876.

α) Neutrales schwefelsaures Chromoxyd, Cr_2O_3, $3\,SO_3$ $= \begin{array}{r} 40{,}00\ Cr_2O_3 \\ 60{,}00\ SO_3 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, existirt in einer löslichen grünen und blauen, und in einer unlöslichen rothen Modification.

Die grüne unkrystallisirbare Verbindung erhält man durch Auflösen von 8 Th. bei 100° getrocknetem Chromoxydhydrat in 9 — 10 Th. erwärmtem Vitriolöl. Beim Abdampfen dieser Lösung verbleibt eine grüne zähe Flüssigkeit, welche nach Schrötter 5—6 Aequiv. Wasser enthält, und dieses erst bei erhöhterer Temperatur unter Uebergang in das pfirsichblüthrothe unlösliche Salz verliert. Es ist in Alkohol mit blauer Farbe löslich und wird durch Barytsalze nicht vollständig zersetzt.

Die blaue Modification des schwefelsauren Chromoxyds entsteht, wenn gleiche Theile trocknen Chromoxydhydrats und concentrirter Schwefelsäure in einem nur lose bedeckten Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit auf einander einwirken. Nach einigen Wochen erstarrt diese Mischung zu einer grünblauen Krystallmasse, die sich in Wasser mit dunkelblauer, bei durchfallendem Kerzenlichte rubinrother Farbe löst. In Weingeist ist dieses Salz unlöslich und kann durch denselben gefällt werden. Mischt man aber einer concentrirten Lösung des Salzes nur wenig und allmählig Weingeist zu, so erhält man dasselbe in regelmässigen Oktaedern von der Farbe des Chromalauns. Die wässrige Lösung der Krystalle geht bei 65—70° in die grüne Modification über.

Im krystallisirten Zustande besteht dieses Salz nach Schrötter aus Cr_2O_3, $3\,SO_3 + 15\,HO$.

Nach Traube kann dieses Salz auch dadurch erhalten werden, dass man 1 Theil Chromsäure in 1½ Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2—3 Th. Wasser löst, und dieser Lösung sehr langsam mit Vermeidung von Erhitzung Alkohol oder Aether hinzufügt.

Die rothe unlösliche Modification erhält man durch Erhitzen von Chromoxydhydrat mit concentrirter Schwefelsäure bis zum anfangenden Verdampfen von Schwefelsäure, wobei die Masse auf einmal pfirsich-

blüthroth und unlöslich wird; oder wenn man in kochende Schwefelsäure doppelt-chromsaures Kali oder Chromalaun einträgt.

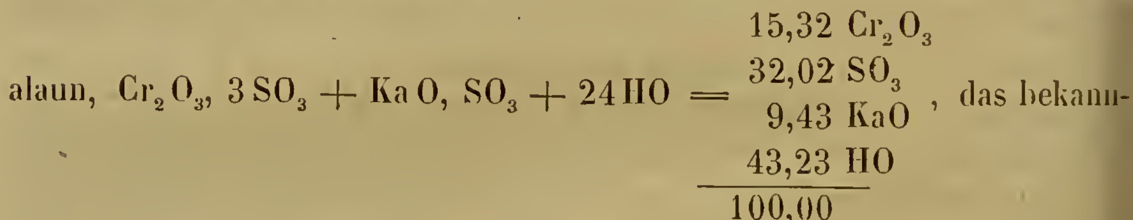
Diese Modification bildet ein, im Tageslichte grauröthliches, im Kerzen- und Sonnenlichte grünes, beim Erhitzen sich pfirsichblüthroth färbendes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. In Ammoniak, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser ist es unlöslich; dagegen wird es durch längeres Kochen, oder selbst nur Stehen mit Wasser, allmählig in die lösliche blaue Modification umgewandelt. Durch Kochen mit Alkalien zersetzt es sich; beim Glühen verliert es seine Schwefelsäure vollständig.

Nach Schrötter bestünde dieses Salz bei 100° getrocknet aus Cr_2O_3, 3 SO_3, wäre also wasserfreies Salz. Traube will jedoch darin auch Wasser gefunden haben, und nimmt dafür die Zusammensetzung 2 (Cr_2O_3, 3 SO_3) + HO, SO_3 an, sieht es also als eine Verbindung von 2 Aequiv. wasserfreiem schwefelsaurem Chromoxyd mit 1 Aequiv. Schwefelsäurehydrat an.

β) Basisch schwefelsaures Chromoxyd kann von der Zusammensetzung Cr_2O_3, 2 SO_3 erhalten werden, wenn ein Ueberschuss von Chromoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure kochend gelöst wird. Grüne, nicht krystallisirende Lösung, die beim Vermischen mit Wasser einen hellgrünen Niederschlag von 3 Cr_2O_3, 2 SO_3 liefert.

Die blaue krystallisirbare Modification des schwefelsauren Chromoxyds bildet leicht mit schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak Doppelsalze, sogenannte Chromalaune, unter denen

§. 877. b) das schwefelsaure Chromoxyd-Kali, oder der Chromalaun, Cr_2O_3, 3 SO_3 + KaO, SO_3 + 24 HO =



$$\begin{array}{r} 15{,}32\ Cr_2O_3 \\ 32{,}02\ SO_3 \\ 9{,}43\ KaO \\ 43{,}23\ HO \\ \hline 100{,}00 \end{array}$$

, das bekannteste ist.

Man erhält dieses schön krystallisirende Salz, wenn eine Auflösung aus 3 Theilen 2fach-chromsaurem Kali in 15 Theilen mässig warmen Wassers mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure versetzt, und hierauf mit reducirenden Stoffen, wie Weingeist, schwefliger Säure u. s. w., bei nicht zu hoher Temperatur behandelt wird. Beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten der Lösung scheiden sich die tief violett-rothen oktaedrischen Krystalle aus. — Man kann auch nach Traube 1 Theil zweifach-chromsaures Kali in 2 Th. Schwefelsäure und so viel Wasser lösen, dass das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur nichts absetzt, und diese Lösung allmählig unter Vermeidung zu starker Erhitzung in gut abgekühlten Weingeist einfliessen lassen. Der sich bildende Chromalaun

fällt dabei als Krystallmehl nieder, welches bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur umkrystallisirt wird. Die Mutterlauge mit 1/7 Gewichtstheil Salpetersäure zur Verhütung des Uebergangs in die grüne Modification versetzt, liefert beim Abdampfen bis auf 1/4 und abermaligen Zusatz von Weingeist noch eine Portion des Krystallmehles.

Der Chromalaun krystallisirt in regulären, tief violett-rothen, in grösseren Krystallen fast schwarzen, luftbeständigen Oktaedern, die namentlich dann sehr regelmässig ausgebildet und von bedeutender Grösse (bis zu mehreren Pfunden schwer) erhalten werden, wenn einzelne, rein ausgebildete Krystalle in einer kalt gesättigten, am besten in einem Keller stehenden Auflösung mittelst eines Drahtnetzes aufgehängt und öfter gedreht werden. Dabei muss man dafür sorgen, dass die Lösung stets kalt gesättigt bleibt, z. B. durch Einhängen eines Säckchens mit Krystallmehl. — In dem Chromalaun kann ein Theil des Chromoxyds durch Thonerde vertreten werden, ohne dass die Krystallform dadurch geändert wird. Mischt man z. B. eine Lösung von Chromalaun mit dem gleichen Volumen einer Lösung des gewöhnlichen Alauns, so erhält man hell violett-blaue Oktaeder von $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\Al_2O_3\end{matrix}\right\} 3\,SO_3 + KaO, SO_3 + 24\,HO$. — Der Chromalaun ist in 6 Th. kaltem Wasser löslich, aber unlöslich in Weingeist. Beim Kochen, oder selbst nur beim Erhitzen auf 60—75°, ändert die Lösung ihre Farbe in Grün um, und es krystallisirt nun nichts mehr aus derselben heraus, indem sich dabei eine unkrystallisirbare grüne Modification des schwefelsauren Chromoxydkali's gebildet hat, die erst nach sehr langem Stehen in der Kälte, schneller bei Zusatz von Salpetersäure, in die krystallisirbare violette Lösung übergeht. — Dampft man eine Chromalaunlösung kochend ein, und setzt noch so viel Schwefelsäure zu, dass die Temperatur der Flüssigkeit bis auf 200° steigen kann, so fällt ein hellgrünes, in Wasser unlösliches Pulver nieder, welches $Cr_2O_3, 3\,SO_3 + KaO, SO_3$, also wasserfreies Salz ist. Auch durch längeres Erhitzen des Pulvers von Chromalaun zwischen 300—400° entsteht das wasserfreie Salz. Dieses zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in sich lösendes schwefelsaures Kali und in unlösliches grünes schwefelsaures Chromoxyd.

c) Schwefelsaures Chromoxyd-Natron und -Ammoniak können in analoger Weise erhalten werden, und verhalten sich dem Kalisalz ganz ähnlich. Das Natronsalz zeigt jedoch Neigung zum Verwittern und krystallisirt nicht so regelmässig, sondern nur als eine warzenförmige Masse.

d) Phosphorsaures Chromoxyd, ein bläulich-grüner, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, löslich in Aetzkali und daraus durch Kochen fällbar. Kohlensaures Chromoxyd, borsaures

Chromoxyd sind in Wasser unlösliche, durch doppelte Zersetzung sich bildende blaugrüne Niederschläge. Das kohlensaure Chromoxyd löst sich in geringer Menge in überschüssigem kohlensaurem Kali auf, fällt aber beim Kochen wieder heraus.

---

§. 878. 3. Chromsäure, Acidum chromicum, $CrO_3 = \frac{\begin{array}{r}52{,}22\ Cr\\47{,}78\ O\end{array}}{100{,}00.}$

Man stellt die Chromsäure am einfachsten aus dem 2fach-chromsauren Kali dar, indem man eine kalt gesättigte Lösung desselben mit dem 1½fachen Volumen englischer Schwefelsäure in der Art zusammenbringt, dass man unter fortwährendem Umrühren die Säure in einem dünnen Strahl in die Salzlösung einfliessen lässt. Man bedeckt hierauf das in einer Abdampfschale befindliche Gemisch, um es gegen Staub zu schützen, und lässt es ruhig 24 Stunden lang stehen. Man bringt die angeschossenen Krystalle auf einen mit Glasstücken lose verstopften Trichter und lässt die Mutterlauge (die noch zur Darstellung von Chromalaun dienen kann) abtropfen, löst die zurückgebliebenen Krystalle in möglichst wenig warmem Wasser und lässt erkalten. Die umkrystallisirte Säure trocknet man unter einer Glasglocke auf porösem unglasirtem Porzellan und hebt sie in gut schliessenden Gläsern mit Glasstöpseln auf.

Die Chromsäure bildet dunkelrothe isolirte oder verwachsene Nadeln, die ein karminrothes Pulver geben, beim Erhitzen sich schwarz färben und beim Erkalten wieder ihre rothe Farbe annehmen. Sie schmilzt bei erhöhter Temperatur und zersetzt sich in Sauerstoff und Chromoxyd, wobei man häufig Lichtentwicklung beobachtet. — In Wasser ist dieselbe sehr leicht löslich, ja sogar zerfliesslich. Sie bildet eine tief rothgelbe Lösung, die die Haut gelb färbt, Eiweiss in gelben Flocken fällt, und häufig zum Erhärten feinerer anatomischer Präparate verwendet wird. Die Lösung hat einen styptischen unangenehmen Metallgeschmack und ist giftig. — Die Chromsäure ist, insbesondere bei Anwesenheit anderer freier Säuren, z. B. Schwefelsäure, ein sehr energisches Oxydationsmittel. Eine Mischung aus saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure findet daher sowohl in der anorganischen als organischen Chemie vielfache Anwendung zur künstlichen Oxydirung. Im concentrirten Zustande gibt sowohl diese Mischung, als auch ein Gemisch aus reiner Chromsäure und Schwefelsäure beim Erwärmen gasförmigen Sauerstoff. (Vergl. §. 146.)

In analoger Weise zersetzt sich freie Chromsäure oder chromsaures Kali mit kochender Salzsäure in Chlor und Chromchlorid (vergl. §. 167), und es kann das freiwerdende Chlor sich entweder als solches entwickeln, oder an andere Körper treten, oder bei Gegenwart von Wasser durch

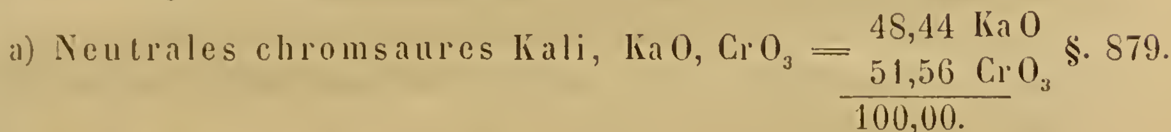
ersetzung desselben unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure, oxy-
irend wirken. (Vergl. §. 481, 2.) — Auch mit sehr vielen organischen
toffen, z. B. Weingeist, Zucker u. s. w., zersetzt sich die freie Chrom-
äure beim Erwärmen oder unter Mitwirkung des Sonnenlichtes. Ab-
olnter Alkohol oder Aether reduciren trockne Chromsäure so energisch,
ass sie sich dabei entzünden können.

Die Chromsäure wird bisweilen als Aetzmittel angewendet.

Chromsaure Salze.

Die Chromsäure kann sich zwar auch mit einigen Säuren, z. B. mit
chwefelsäure, Salpetersäure, Molybdänsäure u. s. w., verbinden, allein
ese Verbindungen sind ziemlich leicht zersetzbar. Mit den basischen
etalloxyden bildet sie dagegen sehr gut charakterisirte, theils neutrale,
eils saure Salze. Die der Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen
st sämmtlich unlöslich. Sie bilden mit den ihnen isomorphen schwefel-
uren Salzen gern Doppelverbindungen.

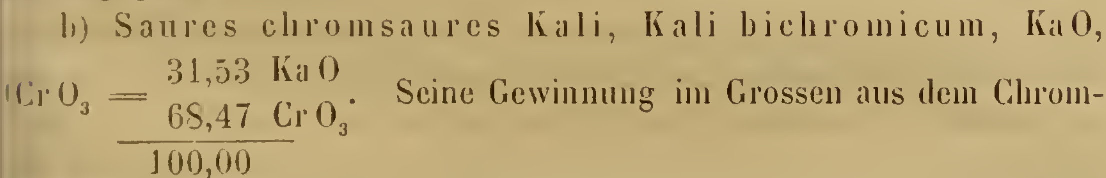
Die wichtigsten dieser Salze sind:



a) Neutrales chromsaures Kali, $KaO, CrO_3 = \begin{array}{r} 48{,}44 \; KaO \\ 51{,}56 \; CrO_3 \\ \hline 100{,}00. \end{array}$ §. 879.

eses Salz bildet sich stets, wenn Chromoxyd oder eine seiner Verbin-
ngen mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali, oder auch mit kohlen-
urem Kali bei Zutritt der Luft geschmolzen wird. Man kann es auch
s dem sauren chromsauren Kali durch Neutralisation mit kohlensaurem
li gewinnen.

Citronengelbe, beim jedesmaligen Erhitzen sich roth färbende, dem
ombischen System angehörige Krystalle, löslich in 1,6 Th. kochendem
d in 2 Th. kaltem Wasser, dasselbe noch bis zu 40000facher Ver-
nnung gelb färbend.



b) Saures chromsaures Kali, Kali bichromicum, KaO,
$CrO_3 = \begin{array}{r} 31{,}53 \; KaO \\ 68{,}47 \; CrO_3 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$. Seine Gewinnung im Grossen aus dem Chrom-
enstein ist bereits oben beschrieben worden. In der Regel ist das
ıliche Salz schon so rein, dass ein 1—2maliges Umkrystallisiren hin-
icht, es chemisch rein zu erhalten. Es bildet ausgezeichnet schöne,
ftbeständige, triklinometrische, vierseitige Tafeln. Es schmilzt, noch be-
r es zum Glühen kommt, und gibt beim Erkalten eine vielfach zer-
ringende und dabei kleine Theilchen umherschleudernde rothe Salz-
asse. Bei sehr hoher Temperatur fängt es an Sauerstoff zu entwickeln,
romoxyd abzuscheiden und sich in neutrales Salz umzuwandeln. Es
st sich in 9—10 Th. kaltem Wasser. In Weingeist ist es unlöslich. —

Mit der Auflösung des Salzes imprägnirte organische Stoffe verbrennen sehr intensiv beim Anzünden.

Das saure chromsaure Kali hat namentlich bei Syphilis als Arzneimittel Anwendung gefunden.

c) Dreifach-chromsaures Kali, $KaO, 3\,CrO_3$, entsteht in der Form perlglänzender tiefrother Prismen des monoklinoedrischen Systems, wenn eine, in gewöhnlicher Salpetersäure bei $+ 60^{\circ}$ bereitete Auflösung des 2fach-sauren Salzes erkalten gelassen wird.

§. 880. d) Chromsaures Natron kann in analoger Weise als neutrales und als saures Salz, in gelben und rothen Krystallen erhalten werden. Beide sind viel leichter löslich, als die entsprechenden Kalisalze; das neutrale Salz ist sogar zerfliesslich.

§. 881. e) Neutrales chromsaures Ammoniak, NH_4O, CrO_3, wird durch Uebersättigen von aufgelöster Chromsäure mit Ammoniak beim Abdampfen in citronengelben, luftbeständigen, in Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten, die beim raschen Erhitzen unter Lichtentwicklung sich in Chromoxyd, Wasser und Stickstoff zersetzen.

f) Zweifach-chromsaures Ammoniak, $NH_4O, 2\,CrO_3$ (nach Darby $NH_3, 2\,CrO_3$), wird erhalten, wenn eine Auflösung von Chromsäure in 2 gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Ammoniak neutralisirt und abgedampft, und nun mit dem anderen Theile gemischt und zur Krystallisation gebracht wird. — Rothbraune, luftbeständige Krystallblätter, die sich bei raschem Erhitzen unter starkem Aufblähen zersetzen und Chromoxyd in der Form gerollter Theeblättchen liefern.

g) Chromsaures Kali-Ammoniak, KaO, CrO_3, NH_4O, CrO_3, bildet ein, in gelben, dem schwefelsauren Kali isomorphen Krystallen anschiessendes Salz, wenn eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Ammoniak neutralisirt und langsam verdunstet wird.

§. 882. h) Chromsaurer Baryt, BaO, CrO_3, bildet ein in Wasser unlösliches, in Salzsäure, Salpetersäure oder überschüssiger Chromsäure lösliches, durch Kochen mit kohlensauren Alkalien leicht zersetzbares, gelbes Pulver. — Das saure Salz $BaO, 2\,CrO_3 + 2\,HO$ krystallisirt in gelbbraunen, sternförmig gruppirten Nadeln, die sich aber beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von neutralem Salz leicht zersetzen.

Der chromsaure Baryt kann sich auch mit chromsaurem Kali zu einem Doppelsalz verbinden.

i) Chromsaurer Kalk, in Wasser schwer löslicher, hellgelber Niederschlag.

§. 883. k) Chromsaure Magnesia, $MgO, CrO_3 + 7\,HO$, entsteht als neutrales Salz in citronengelben, der schwefelsauren Magnesia isomorphen Krystallen, als saures Salz in der Form grosser, durchsichtiger, pomeranzengelber, 6seitiger Säulen, beim Auflösen von Bittererde in Chromsäure.

Sättigt man eine nicht zu concentrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Magnesia alba, erwärmt und dampft zur Krystallisation ..n, so erhält man ein in schön gelben Krystallen des klinorrhombischen ..ystems anschiessendes Salz von der Formel: $KaO, CrO_3 + MgO, CrO_3 + 2 HO$. Das Ammoniak-Doppelsalz ist: $MgO, CrO_3 + NH_4O, CrO_3 + 6 HO$.

l) Chromsaures Zinkoxyd, als basisches Salz durch Fällen ..n Zinkvitriol mit neutr. chromsaurem Kali darstellbar, ist ein schön ..lber, als Malerfarbe angewendeter Niederschlag. Als neutrales Salz ..O, $CrO_3 + 7 HO$ bildet es topasgelbe, dem Zinkvitriol isomorphe Kry..alle, die durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd in Chromsäure ..halten werden. — Chromsaures Zinkoxyd-Kali entsteht als ..meranzengelbes Pulver, wenn Zinkvitriollösung und überschüssiges neu..ales chromsaures Kali längere Zeit auf einander einwirken. §. 884.

m) Chromsaures Kupferoxyd kann als braunes basisches und ..s neutrales, dunkelgrünes, dem Kupfervitriol isomorphes Salz dargestellt ..erden. Es bildet auch mit chromsaurem Kali ein Doppelsalz. §. 885.

n) Chromsaures Wismuthoxyd fällt als gelber, in Salpeter..ure löslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $3 BiO_3, 2 CrO_3$. ..ergl. §. 566.)

o) Chromsaures Bleioxyd, PbO, CrO_3, Chromgelb, wird ..halten durch Fällen von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd mit ..utralem oder saurem chromsaurem Kali. Auch durch Digestion von ..hwefelsaurem oder kohlensaurem Bleioxyd mit zweifach chromsaurem ..li bildet sich dasselbe. §. 886.

Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, ..slich in Kalihydrat. Geschmolzen bildet es eine leberbraune Masse, die ..ı braungelbes Pulver liefert, welches in der Elementaranalyse organi..her Körper Anwendung findet. — Durch Kochen mit concentrirter ..lzsäure, am besten unter Zusatz von Weingeist, oder durch Kochen ..it concentrirter Schwefelsäure wird es unter Bildung von Chlorblei und ..ziehungsweise von schwefelsaurem Bleioxyd und unter Auflösung von ..romoxyd zersetzt.

Basisch chromsaures Bleioxyd, Chromroth, $2 PbO, CrO_3$, ..det sich aus dem Chromgelb durch Kochen desselben mit verdünntem ..li, oder durch Schmelzen mit Salpeter und Auskochen mit Wasser, ..er durch Kochen mit kohlensaurem Bleioxyd und Wasser, oder durch ..chen von kohlensaurem Bleioxyd oder Bleioxydhydrat mit neutralem ..romsaurem Kali.

Krystallinisches, schön rothes Pulver, oder kleine, karmesinrothe ..deln, die durch Behandeln mit Essigsäure unter Verlust von Bleioxyd .. das neutrale gelbe Salz übergehen.

Eine Verbindung aus $3 PbO, 2 CrO_3$ kommt natürlich als Melanochroit vor.

§. 887. p) Chromsaures Quecksilberoxydul. Versetzt man eine kalte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einfach-chromsaurem Kali, so entsteht ein dunkelpomeranzengelber Niederschlag von der Zusammensetzung $4 Hg_2O, 3 CrO_3$; kocht man aber, so entsteht ein ziegelrothes Pulver Hg_2O, CrO_3, welches ebenfalls unter dem Namen Chromroth bekannt ist. Beim Glühen hinterlässt dieses Salz reines Chromoxyd.

q) Chromsaures Quecksilberoxyd. Versetzt man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit zweifach-chromsaurem Kali, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von der Zusammensetzung $3 HgO, CrO_3$. Derselbe Niederschlag bildet sich auch aus Quecksilberchlorid und einfach-chromsaurem Kali, während zweifach-chromsaures Kali damit keine Fällung gibt. (Vergl. S. 509 f.)

Kocht man aber Quecksilberoxyd mit zweifach-chromsaurem Kali, so bildet sich die Verbindung $4 HgO, CrO_3$.

§. 888. r) Chromsaures Silberoxyd fällt als neutrales rothbraunes Salz durch Zusammenbringen von neutralem chromsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd nieder. Wird dagegen eine mit etwas Salpetersäure versetzte Auflösung von saurem chromsaurem Kali mit Silberlösung versetzt, so entsteht entweder sogleich oder erst beim Concentriren der Lösung krystallinisches (triklinometrisches) saures chromsaures Silberoxyd in carminrothen Krystallen. Durch Auflösen eines dieser Salze in warmem concentrirtem Aetzammoniak entstehen nach dem Erkalten regelmässige Krystalle aus $AgO, CrO_3 + 2 NH_3$.

§. 889. s) Chromsaures Zinnoxyd. Während eine Lösung von Zinnchlorür das chromsaure Kali zersetzt und je nach der relativen Menge beider chromsaures Chromoxyd als braune oder salzsaures Chromoxyd als grüne Flüssigkeit entsteht, gibt eine nicht zu saure Zinnchloridlösung mit chromsaurem Kali einen dottergelben, in Salzsäure zu einer braunrothen Flüssigkeit löslichen Niederschlag. Beim Eindampfen bildet diese Lösung ein Haufwerk pomeranzengelber, atlasglänzender, in Wasser leicht löslicher Nadeln. Wird der Niederschlag von (saurem?) chromsaurem Zinnoxyd mit wenig Natronhydrat versetzt, so wird er intensiv schwefelgelb. Ein Ueberschuss des Natronhydrats wandelt denselben in eine dickflüssige, fast gallertartige, gelblich-weisse Masse um. Ganz analog verhält sich

t) Chromsaures Antimonoxyd und chromsaure Antimonsäure, indem ersteres beim Erwärmen mit Salzsäure die Chromsäure reducirt, letztere Verbindung ein gelber, in Salzsäure mit rother Färbung löslicher Niederschlag ist.

§. 890. u) Chromsaures Chromoxyd, auch Chromsuperoxyd ge-

mit, und CrO_2 anstatt Cr_2O_3, CrO_3 bezeichnet, bildet sich bei der par-
-llen Desoxydation der Chromsäure durch reducirende Stoffe als braune
üssigkeit, aus welcher durch Alkalien braune, beim Trocknen fast
hwarze Niederschläge gefällt werden. Beide Oxyde scheinen sich in
ehreren Verhältnissen mit einander verbinden zu können.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass Chromsäure und chrom- §. 891.
ure Salze mit Chlor- und Cyanmetallen Verbindungen bilden,
sich zum Theil durch die schönen Formen und Färbungen der Kry-
lle auszeichnen, z. B. das chromsaure Chlorkalium (Peligot's
lz) $KaCl + 2\,CrO_3$ durch Zusammenbringen von 3 Theilen zweifach-
romsaurem Kali und 4 Theilen concentrirter Salzsäure und ganz ge-
des Erwärmen. Es bildet rothe, flache, vierseitige Prismen, die durch
sser zerlegt werden. Durch Mischung gleicher Aequivalente zweifach-
romsauren Ammoniaks oder Kali's und Sublimats erhält man beim
ncentriren grosse, tief rothe, leicht lösliche Krystalle aus NH_4O, $2\,CrO_3$
$HgCl$ oder KaO, $2\,CrO_3 + HgCl$.

Mischt man gleiche Aequivalente einfach-chromsaures Kali und Cyan-
ecksilber, so erhält man beim Verdunsten prachtvolle gelbe blättrige
ystalle von $2\,(KaO, CrO_3) + 3\,HgCy$. Fällt man eine Auflösung dieser
ystalle mit salpetersaurem Silberoxyd völlig aus, und setzt dann unter
wärmung so viel Salpetersäure zu, bis Alles gelöst ist, so erhält man
m Erkalten ein in sehr schönen rothen Nadeln krystallisirendes Doppel-
z aus AgO, $2\,CrO_3 + HgCy$.

Auch mit schwefelsauren Salzen bilden die chromsauren Salze leicht
ppelsalze, von denen sich das schwefelsaure und chromsaure
li durch die Zierlichkeit der Krystalle auszeichnet.

4. Ueberchromsäure, Cr_2O_7, soll sich nach Barresville als §. 892.
ue, sehr leicht zersetzbare Flüssigkeit bilden, wenn verdünnte Lösungen
1 Chromsäure und Wasserstoffhyperoxyd auf einander wirken. Durch
hütteln mit Aether löse sich die blaue Ueberchromsäure in demselben
, zersetze sich aber beim Verdunsten des Aethers.

Verbindungen des Chroms mit den übrigen Elementen.

1. Chromchlorür, $CrCl = \frac{42{,}56\ Cr}{57{,}44\ Cl}$, entsteht nach Peligot, §. 893.

$$\overline{100{,}00}$$

nn über Chromchlorid im rothglühenden Zustande vollkommen trocknes
ssserstoffgas geleitet wird. Dabei bildet sich neben einem Theile me-
lischen feinzertheilten Chroms weisses Chlorür, welches sich in Wasser
t blauer Farbe löst, sehr rasch Sauerstoff anzieht und sich in Chrom-
ychlorid, Cr_2Cl_2O, verwandelt. Versetzt man die frisch bereitete Auf-

lösung des Chlorürs in Wasser mit Kalkhydrat, so wird Wasser zersetzt, es entwickelt sich Wasserstoff und es fällt Chromoxydhydrat nieder. In wässriger Lösung erhält man das Chlorür durch länger dauernde Einwirkung von feinzertheiltem Zink auf eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Chromchlorid bei abgehaltener Luft.

Essigsaures Natron erzeugt in der Lösung des Chromchlorürs einen rothen krystallinischen Niederschlag von essigsaurem Chromoxydul. Mit schwefelsaurem Kali und etwas Alkohol versetzt, entstehen nach einiger Zeit blaue rhomboidische Kryställchen von $CrO, SO_3 + KaO, SO_3 + 6HO$.

§. 894. 2. Chromchlorid, $Cr_2Cl_3 = \frac{\begin{matrix}33{,}07\ Cr\\ 66{,}93\ Cl\end{matrix}}{100{,}00}$, erhält man am besten nach der Methode von Wöhler, indem man über ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle, welches man mit Wasser in Kügelchen geformt, dann calcinirt und in einer Porzellanröhre zum Rothglühen gebracht hat, trocknes Chlorgas leitet. Es sublimirt sich in dem vorderen Theile der Röhre in pfirsichblüthrothen, krystallinischen, in kaltem Wasser unlöslichen Blättchen. Noch reichlicher und besser erhält man es nach Wöhler's neuerer Methode, wenn man aus Chromoxyd, Kienruss und Kleister geformte Kugeln in einen Tiegel legt, dessen Boden durchbohrt ist, und in welchen man ein etwa 6 Zoll langes Stück eines schmalen Porzellanrohres eingekittet hat. Ueber die Oeffnung des Porzellanrohres stürzt man einen kleinen Tiegel, um das Hineinfallen von Kugeln zu verhüten. In die Mündung des Tiegels wird ein zweiter, etwas kleinerer, dessen Boden gleichfalls eine kleine Oeffnung hat, umgekehrt eingekittet. Das Ganze stellt man nun so auf den Rost eines Windofens, dass das Porzellanrohr mit einem Chlorentwicklungsapparat verbunden werden kann. Nachdem der Apparat mit trocknem Chlor angefüllt ist, umgibt man denselben mit glühenden Kohlen und leitet so lange Chlor hindurch, bis die Zersetzung vollendet ist, die Kohlen nach und nach entfernt sind und der ganze Apparat erkaltet ist. Beim Auseinandernehmen findet man das Chlorid in dem oberen Tiegel sublimirt.

Endlich lässt sich das Chlorid auch erhalten durch Erhitzen von trocknem Schwefelchrom oder von salzsaurem Chromoxyd in einem Strome trocknen Chlorgases.

Das wasserfreie Chromchlorid bildet atlasglänzende, pfirsichblüthrothe Krystallblättchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, sich in kochendem nur langsam, dagegen schnell und reichlich lösen, wenn auch nur eine geringe Menge, z. B. $^1/_{10000}$ Chromchlorür anwesend ist. Die mit Wasser erhaltene Lösung ist grün und enthält Salzsäure und Chromoxyd.

Im wasserhaltigen Zustande erhält man das Chromchlorid

ırch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure, oder durch Kochen on Chromsäure mit Salzsäure. Es bildet eine, bei auffallendem Licht unkelgrüne, bei durchfallendem rothe Lösung, die beim Eindampfen nen zerfliesslichen grünen Rückstand gibt, welcher erst bei etwa 200° C. nter starkem Schäumen sich in rothes, lösliches Chromoxychlorid verandelt. Bei 100° getrocknet enthält der grüne Rückstand Cr_2O_3, 3 HCl - 6 HO. Das Chromchlorid bildet mit den Chloralkalien Doppelverbinungen.

3. Chlorchromsäure, auch chromsaures Chromsuper- §. 895.
hlorid, oder Chromacichlorid genannt, und daher entweder CrO_2Cl

$$\text{der } CrCl_3, 2\,CrO_3 = \begin{array}{r} 33{,}89\ Cr \\ 20{,}61\ O \\ 45{,}50\ Cl \\ \hline 100{,}00. \end{array}$$

Um diese Verbindung zu erhalten, schmilzt man 10 Theile Kochılz mit 16,9 Th. einfach-chromsauren, oder mit 12,8 Th. doppelt-chromıuren Kali's zusammen, und übergiesst die in grobe Stücke zerschlaene Masse in einer Retorte, mit angefügter, kalt zu erhaltender Vorlage, it 30 Theilen rauchender Schwefelsäure. Ohne dass erwärmt zu wern braucht, entwickeln sich reichliche dunkelrothe Dämpfe, die sich in er Vorlage zu einer blutrothen Flüssigkeit von 1,71 spec. Gewicht verichten. Bei 120° siedet die Flüssigkeit, und der durch eine glühende orzellanröhre geleitete Dampf zersetzt sich in krystallisirtes Chromoxyd, hlor und Sauerstoff. — Mit Wasser zusammenkommend zersetzt sich ie Flüssigkeit in Salzsäure und Chromsäure. Mit feuchtem Phosphor ıtsteht eine feurige Explosion. Schwefelblumen damit angefeuchtet, verrennen mit rother Flamme. Absoluter Alkohol wird dadurch entzündet; erpentinöl, ölbildendes Gas, Holzgeist, Ammoniak, Schwefelwasserstoff irken sämmtlich sehr heftig darauf ein.

Auch beim Destilliren gleicher Aequivalente Chromsäure und Eisenhlorid entsteht Chlorchromsäure.

4. Chrombromid, Cr_2Br_3, kann in ganz analoger Weise wie §. 896.
as Chlorid erhalten werden, und bildet schwarze, halb metallglänzende, exagonale Krystallschuppen, die mit olivengrüner Farbe durchscheinend ind, und einen schwachen Dichroismus von Roth zeigen. Durch Wasserstoff wird es schon bei gelindem Erhitzen zu weissem, an der Luft rasch erfliessendem und dabei grün werdendem Bromür, welches, wie das hlorür, das für sich in Wasser unlösliche Bromid rasch löst.

5. Chromfluorid, Cr_2Fl_3, durch Behandeln von trocknem Chromxyd mit Fluorwasserstoffsäure erhalten, ist eine grüne, schmelzbare, ber äusserst schwer sublimirbare, dann aber glänzende Reguläroktaeder ildende Verbindung.

6. Chromsulfid, Cr_2S_3, lässt sich nur auf trocknem Wege darstellen, indem man entweder über glühendes Chromchlorid Schwefelkohlenstoffdampf leitet, oder Chromoxyd mit Fünffach-Schwefelkalium, oder Chromoxyd mit Schwefel und kohlensaurem Kali schmilzt. In beiden letzteren Fällen wird die Kaliverbindung mit Wasser ausgezogen.

Schwarzes krystallinisches Pulver, oder grüne, glänzende, graphitähnliche Schuppen, fettig anzufühlen, abfärbend. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verglimmt.

§. 897. 7. Phosphorchrom, Cr_2P, entsteht sowohl beim heftigen Glühen von Chromoxyd, Phosphorsäure und Kohle, als auch beim Glühen von chromsaurem Kali in Phosphordampf. Es ist ein schwarzgraues, in Wasser und Säuren unlösliches Metallpulver, welches durch Erhitzen in Chlorgas zu Chromchlorid und Chlorphosphor wird, und auf schmelzendem chlorsaurem Kali lebhaft verbrennt.

Analytische Nachweisung und Bestimmung des Chroms.

§. 898. Die reinen Chromverbindungen sind in der Regel schon durch ihre Färbung leicht zu erkennen. Da, wo sie gemischt mit anderen Stoffen und in sehr kleinen Quantitäten vorhanden oder auch in Wasser und in Säuren unlöslich oder schwer löslich sind, geben in der Regel die nachfolgenden zwei, auf trocknem Wege vorzunehmenden Proben über das Vorhandensein von Chrom überhaupt Auskunft:

1. Man schmilzt die auf Chrom zu prüfende Substanz mit einer Mischung aus salpetersaurem und etwas kohlensaurem Alkali. Bei Anwesenheit von Chrom ist die geschmolzene Masse gelb gefärbt, oder gibt wenigstens eine gelb gefärbte Auflösung, wenn dieselbe mit Wasser behandelt wird. Dampft man die gelbe wässrige Lösung mit etwas Salpetersäure ein, so färbt sie sich röthlich. Kocht man sie endlich nach der Concentration mit Salzsäure und Weingeist, so färbt sie sich deutlich blaugrün.

2. Sämmtliche Chromverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle grün. Diese Reaction kann jedoch durch die Anwesenheit anderer färbender Metalloxyde wesentlich alterirt werden.

§. 899. 3. Zur Nachweisung der löslichen Chromoxyd-Verbindungen und ihnen entsprechenden Chloride dienen hauptsächlich folgende Reactionen:

a) Schwefelwasserstoff bewirkt weder in den sauren, noch in den neutralen oder alkalischen Lösungen der Chromoxydsalze eine Fällung.

b) Unterschwefligsaures Natron fällt stark verdünnte, nicht zu saure Lösungen, oder solche, die man mit essigsaurem Natron

ersetzt hat, beim *Kochen* vollständig, unter Entwicklung von chwefliger Säure. Der Niederschlag ist ein Gemenge von *Chrom*-xydhydrat und freiem Schwefel.

c) *Schwefelammonium* schlägt unter Freiwerden von Schwefel-asserstoff alles Chrom als grünes *Oxydhydrat* nieder.

d) *Fixe kaustische Alkalien* fällen Chromoxydhydrat, welches ı überschüssigem Kali- oder Natronhydrat löslich ist, durch Kochen aber us diesen Lösungen wieder niedergeschlagen wird.

e) *Kaustisches Ammoniak* schlägt, je nachdem das Chromoxyd ls gewöhnliches oder als Metachromoxyd (siehe oben §. 873) in Lösung t, *grünes* oder *graublaues* Oxydhydrat nieder. Ersteres ist un-slich in überschüssigem Ammoniak, letzteres löst sich, namentlich bei usatz von etwas Salmiak, mit pfirsichblüthrother Farbe auf.

f) *Weinsteinsäure*, *Citronensäure* und mehrere andere nicht üchtige organische Säuren hindern die Fällung des Chromoxyds durch lkalien.

g) *Kohlensaure Alkalien* fällen basisches kohlensaures Chrom-xyd als blaugrünen Niederschlag. Ein grosser Ueberschuss des Fällungs-nittels löst den Niederschlag wieder auf.

h) *Kohlensaurer Baryt* fällt beim Digeriren das Chromoxyd ollständig als basisches Salz.

i) *Essigsaures Natron* fällt aus verdünnten, nicht zu sauren ösungen beim Kochen ebenfalls das Chromoxyd vollständig.

k) *Phosphorsaures Natron* gibt in neutralen, oder mit essig-aurem Natron versetzten Lösungen einen Niederschlag von *phosphor-aurem Chromoxyd*.

4. Ueber das Verhalten der *chromsauren Salze* und ihre Lös- §. 900.
chkeit ist oben §. 879—891 schon das Wichtigste mitgetheilt worden.

In Wasser lösliche chromsaure Salze geben:

a) mit *essigsaurem Bleioxyd* gelbes, in verdünnter Salzsäure nd Salpetersäure unlösliches, in Kali lösliches *chromsaures Blei-xyd*;

b) mit *salpetersaurem Silberoxyd* oder *salpetersaurem Quecksilberoxydul* rothe, in Salpetersäure lösliche Niederschläge.

c) *Schwefelwasserstoff* zersetzt die chromsauren Salze in der rt, dass Chromoxyd und neben etwas Schwefelsäure freier Schwefel ent-teht, der sich ausscheidet. Aus neutralen oder schwach sauren Lösungen cheidet sich Chromoxydhydrat ab, in sauren bleibt es gelöst.

d) In ähnlicher Weise *wirken reducirend* auf chromsaure Salze ei Anwesenheit freier Säuren: Weingeist, Oxalsäure, Weinsäure, Zucker, chweflige Säure, unterschwefligsaures Natron, Zink, Eisen, Eisenoxydul-alze, Zinnchlorür u. s. w.

e) Mit Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure geben chromsaure Salze die oben §. 895 beschriebene Chlorchromsäure.

f) Lösliche chromsaure Salze machen bei Anwesenheit von etwas Salzsäure Jod aus Jodkalium frei, welches sehr empfindlich durch Stärkmehl erkannt wird.

g) Unlösliche chromsaure Salze, wie z. B. chromsaures Bleioxyd, werden am besten durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und Weingeist zerlegt. Es entsteht leichtlösliches Chromchlorid und in Weingeist unlösliches Chlorblei.

h) Alle chromsauren Salze entwickeln beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Chlor, und mit concentrirter Schwefelsäure Sauerstoff.

§. 901. Die quantitative Bestimmung des Chroms geschieht entweder

a) in der Form von Chromoxyd durch Fällen der warmen Lösung mit kaustischem Ammoniak, längeres gelindes Erwärmen, dann Abfiltriren und Glühen; oder durch Fällung mit unterschwefligsaurem Natron in nicht zu stark saurer Lösung; oder bei Abwesenheit anderer nicht flüchtiger Stoffe können Chromoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren auch durch blosses Glühen, gleich den Eisenoxydsalzen, von der Säure befreit, und dann als Chromoxyd gewogen werden. Ist das Chrom als lösliches chromsaures Salz gegeben, und man will die Chromsäure als Chromoxyd bestimmen, so kann dieses am besten durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron geschehen, wodurch zuerst die Chromsäure zu Oxyd reducirt, und dann bei weiterem Kochen mit unterschwefligsaurem Salz als Chromoxydhydrat gemengt mit Schwefel gefällt wird. Letzterer geht beim Glühen an der Luft als schweflige Säure völlig hinweg.

b) Bestimmung als chromsaures Bleioxyd. — Ist die Chromsäure schon als solche vorhanden, so fällt man die mit überschüssigem essigsaurem Natron und etwas freier Essigsäure versetzte Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, sammelt den gut ausgewaschenen Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet im Wasserbade und wiegt.

Ist das Chrom als Chromoxyd vorhanden, so kann es entweder durch Fällung mit kaustischem Kali, Lösen in einem Ueberschuss desselben und Behandlung mit Chlorgas, dann Schmelzen unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali in Chromsäure übergeführt werden (Vohl und Schwarz); oder es kann die alkalische Lösung nach Chancel mit Bleihyperoxyd gekocht und das dadurch entstandene, in dem Alkali gelöste chromsaure Bleioxyd durch Essigsäure gefällt und wie oben behandelt werden.

Vohl bestimmt die Chromsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Oxalsäure, wobei die, im Kohlensäure-Apparate (S. 242) ermittelte Kohlensäuremenge der Quantität der Chromsäure nach der Formel: $2\,CrO_3 + 3\,C_2O_3 = Cr_2O_3 + 6\,CO_2$ entspricht.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Chromsäure sind §. 902.
lgende Methoden in Vorschlag gebracht worden:

a) Nach Schwarz setzt man der nicht zu verdünnten Auflösung
·s chromsauren Salzes eine gemessene oder gewogene, überschüssige
enge reinen Eisenoxydulsalzes und etwas Schwefelsäure oder Salzsäure
.. Eine der vorhandenen Chromsäure äquivalente Menge Eisenoxydul-
lz wird dadurch zu Eisenoxydsalz. Bestimmt man nun mittelst über-
ngansauren Kali's das noch unveränderte Eisenoxydul, so ergibt die
fferenz die Menge von gebildetem Eisenoxyd und damit die Menge der
romsäure.



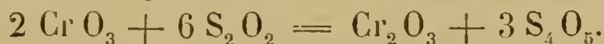
$$(6\,FeO + 2\,CrO_3 = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3.)$$

b) Bunsen bestimmt die Chromsäure, indem er die Lösung mit
ncentrirter Salzsäure kocht und das entweichende Chlor in Jodkalium-
sung leitet. Das freigewordene Jod bestimmt er dann nach §. 199
ttelst einer Auflösung von schwefliger Säure.

c) Mohr verfährt in ähnlicher Weise, fängt aber das Chlor in einer
irten Lösung von arsenigsaurem Natron (vergl. S. 142 und 159) auf,
l bestimmt schliesslich die Menge des nicht in arsensaures Natron
gewandelten Salzes mittelst Jodlösung.

d) Die Bestimmung der Chromsäure mittelst Zinnchlorür lieferte
hr keine ganz günstigen Resultate.

e) Nach den Versuchen des Verfassers lässt sich die Chromsäure
ttelst des unterschwefligsauren Natrons bestimmen:



$$2\,CrO_3 + 6\,S_2O_2 = Cr_2O_3 + 3\,S_4O_5.$$

α) Man versetzt bei der Ausführung entweder die Lösung des chrom-
ren Alkali's mit etwas Jodkalium und Amylon nebst Salzsäure, und
rt bis zum Verschwinden der blauen Jodstärkmehlfärbung, und dann
ück mit einer verdünnten, $^1/_{30}$ Aequiv. chromsauren Kali's enthaltenden
ung bis zur beginnenden Wiederblaufärbung.

β) Oder man setzt der Lösung des chromsauren Alkali's etwas oxyd-
Eisenoxydulsalzlösung, dann etwas Salzsäure und Jodkalium zu,
titrirt unter gelinder, 50—60° C. nicht übersteigender Erwärmung
der Lösung des unterschwefligsauren Natrons, bis ein Tropfen der
ssigkeit mit einem Tropfen Rhodankaliumlösung zusammengebracht
selben nicht mehr roth färbt. Der Zusatz des Jodkaliums beschleu-
und regulirt die Einwirkung der Chromsäure auf das Eisenoxydul,
die des unterschwefligsauren Natrons auf das Eisenoxydsalz.

γ) Oder man versetzt die mit Salzsäure angesäuerte Chromsäure-
ung mit überschüssigem Eisenoxydulsalz und kocht. Dabei geht
entsprechende Menge von Eisenoxydul in Eisenoxyd über und
es wird nun entweder nach S. 398, 3. oder auch, wie eben in *β*)
hrieben wurde, unter Beisatz von etwas Jodkalium mit unterschwef-

ligsaurem Natron bis zum Verschwinden der Rhodankalium-Reactio austitrirt.

δ) Endlich lässt sich die Chromsäure auch sehr genau bestimmen wenn man die Lösung derselben mit feinzertheiltem metallischem Silbe und einer Mischung aus 1 Theil Vitriolöl und 2 Theilen Wasser einig Zeit unter Ersatz des verdampfenden Wassers kocht. Dabei löst sic Silber auf, die Chromsäure wird zu Chromoxyd, und das gelöste Silbe kann nach S. 532, c mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt werden



$$2\,CrO_3 + 3\,Ag + 6\,SO_3, HO = Cr_2O_3, 3\,SO_3 + 3\,(AgO, SO_3).$$

In den sub α bis incl. γ beschriebenen Fällen entsprechen je 741 Gewichtstheile verbrauchten unterschwefligsauren Salzes 100,48 Chromsäure; nach der Methode δ aber 372 Gewichtstheile des Salzes 100,48 der Chromsäure, weil 3 AgO nur $3\,S_2O_2$ zur Zersetzung nöthig haben.

§. 903. Zur **Trennung des Chroms** von anderen Metalloxyden und auch von nichtmetallischen Substanzen gibt die Fähigkeit desselben in Chromoxyd und Chromsäure verwandelt werden zu können, und die Nichtfällbarkeit desselben durch Schwefelwasserstoff die geeigneten Methoden.

So wird man dasselbe als Oxyd von den Metallen der Gruppe I. und II. leicht durch Fällung mit Ammoniak trennen, während man es, durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali oder Natron unter Zusatz von kohlensaurem Natron in Chromsäure umgewandelt, von den Metallen der Gruppe II., III. und VI. durch Behandlung mit Wasser trennen kann. Von den Metallen der Gruppe V. und VI. kann man es durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung trennen. Von den Metallen der VI. Gruppe, so wie von Molybdän, Wolfram, Vanadin und Arsen, lässt sich dasselbe trennen durch Behandlung mit überschüssigem Schwefelammonium, in welchem es nicht löslich ist, während sich jene darin lösen.

Endlich kann auch die Fällbarkeit des Chromoxyds durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron dazu dienen, dasselbe von Eisenoxydul, Manganoxydul u. s. w., überhaupt von den Metallen der IV. Gruppe, mit Ausnahme des Urans, zu trennen.

Titan, $Ti = 25,0$.

Gregor, ein englischer Geistlicher, beobachtete zuerst 1791 in einem eisenhaltigen Sande, dem Menacan, die Existenz eines eigenthümlichen Metalles, welches er Menachin nannte. Einige Jahre später fand Klaproth in dem Rutil ein neues Metall, welches er Titan nannte. Es stellte sich später heraus, dass Gregor's Menachin mit Klaproth's Titan identisch sei. §. 904.

Das Titan findet sich im Ganzen nur selten vor. Seine hauptsächlichsten natürlich vorkommenden Verbindungen sind: der Rutil, Brookit und Anatas (TiO_2, meist mit etwas Eisenoxyd verbunden); der Sphen oder Titanit ($2 CaO, SiO_3 + CaO, 3 TiO_2$); sehr selten sind der Perowskit (CaO, TiO_2), Yttrotitanit, Schorlomit, Polymignit und Polykras; am häufigsten findet sich verhältnissmässig das Titaneisen, aus $Ti_2O_3 + Fe_2O_3$ und FeO in wechselnden Mengen bestehend und unter den Namen Menakan, Nigrin, Kibdelophan, Crichtonit, Iserin, Ilmenit, Basanomelan u. s. w. bekannt. Die Hauptfundorte der Titanerze sind: Tyrol, Steiermark, Spessart, Dauphiné, Schweiz, Ural, Böhmen, Egersund und Arendal in Norwegen, Sibirien.

Zur Darstellung der Titanverbindungen dient entweder das Titaneisen, oder der Rutil. 1) Man schmilzt dieselben nach Wöhler im feinpulverisirten Zustande mit der 3fachen Menge kohlensauren Kali's in einem Platintiegel, den man, bei grösseren Mengen, in einen mit Magnesiapulver ausgefütterten Thontiegel einsetzt. Die geschmolzene Masse wird pulverisirt und mit verdünnter Flusssspathsäure behandelt. Dabei bildet sich lösliches Titanfluorkalium, welches aus der Lösung leicht krystallisirt, während das Eisenoxyd ungelöst bleibt. Das aus der heissen Lösung anschiessende Titanfluorkalium wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus der heissen Auflösung dieses Salzes in Wasser, und ebenso aus der Mutterlauge desselben, kann durch Ammoniak alle Titansäure als weisses titansaures Ammoniak gefällt, und dieses durch Glühen unter Luftzutritt in reine Titansäure verwandelt werden. 2) Man kann auch die feingepulverten Mineralien mit wenigstens der 6fachen Menge doppelt-schwefelsauren Kali's oder Natrons im Platintiegel schmelzen bis zur vollkommenen Lösung, die geschmolzene Masse mit Wasser behandeln und unter Zusatz von etwas schwefligsaurem Natron längere Zeit kochen. Dabei scheidet sich die Titansäure mit wenig Eisen gemengt aus. Durch Kochen mit etwas unterschwefligsaurem Natron und sehr wenig Salzsäure wird das Eisenoxyd extrahirt. — Oder man fällt aus der wässrigen Lösung Titansäure und Eisenoxyd durch Ammoniak, löst den ausgewaschenen §. 905.

Niederschlag in kalter Salzsäure, verwandelt das Eisen durch schweflige Säure in Oxydul und versetzt in einem geschlossenen Gefässe mit kohlensaurem Baryt. Alle Titansäure fällt nieder und kann von dem überschüssigen Baryt durch verdünnte Schwefelsäure getrennt und aus der schwefelsauren Lösung durch Ammoniak gefällt werden. Endlich kann man auch Eisenoxyd und Titansäure durch Ammoniak fällen, den Niederschlag mit Schwefelammonium digeriren, die schwarze Mischung nach gutem Auswaschen mit schwefliger Säure behandeln und die zurückbleibende Titansäure abfiltriren und glühen, wobei man, um sicher alle Schwefelsäure zu entfernen, etwas festes kohlensaures Ammoniak in den Tiegel legt. — 3) Man wandelt die Titansäure des Rutils durch Glühen mit Kienruss in trocknem Chlorgas in flüchtiges Titanchlorid um, fängt dieses in trocknen Vorlagen auf, rectificirt es noch einmal über Quecksilber oder Kupfer und hebt das Titanchlorid in zugeschmolzenen Glasröhren auf. Beim Zusammenbringen mit Wasser und Ammoniak liefert es reine Titansäure.

§. 906. Aus dem, wie oben beschrieben, dargestellten Fluortitankalium kann durch Glühen mit Kalium das Titan metallisch dargestellt werden. Deville erhielt es, indem er den Dampf des Titanchlorids über geschmolzenes Natrium strömen liess.

Nach dem ersteren Verfahren ist es ein dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver, welches, in eine Flamme gestreut oder in Sauerstoff erhitzt, mit lebhaftem Glanze verbrennt. Auch mit Kupferoxyd oder Mennige oder in Chlorgas erhitzt, verbrennt es unter lebhafter Feuererscheinung. Es zersetzt Wasser bei 100° und löst sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung. — Das von Deville dargestellte glich dem irisirenden Eisenglanz, krystallisirte in quadratischen Prismen, und war bei einer Temperatur, bei welcher Platin verdampfte, nicht schmelzbar.

Verbindungen des Titans mit anderen Elementen.

§. 907. 1. Titanoxydul, TiO, ein schwarzes, unschmelzbares, durch Erhitzen an der Luft in Titansäure übergehendes Pulver, welches durch Glühen von Titansäure mit Kalium oder Kohle entsteht. (Wahrscheinlich nur ein Gemenge von Oxyd und Metall.)

§. 908. 2. Titanoxyd, $Ti_2O_3 = \begin{array}{r} 67{,}56\ Ti \\ 32{,}44\ O \\ \hline 100{,}00 \end{array}$, bildet sich unter der Einwirkung reducirender Stoffe sowohl auf nassem als trocknem Wege aus der Titansäure.

Man stellt das Titanoxyd dar, indem man Titansäure in einem trocknen Wasserstoffstrome glüht.

Es bildet ein schwarzes, nur bei sehr hoher Temperatur an der Luft zu Titansäure verbrennendes Pulver. Es ist unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure, löst sich aber mit violetter Farbe in Schwefelsäure. Die schwefelsaure Lösung trocknet im Vacuum über Kalk zu einer warzigen violetten Masse ein. Kocht man die schwefelsaure Lösung, so entfärbt sie sich und setzt Titansäure ab. Das Titanoxyd ist mit Eisenoxyd isomorph.

Titanoxydhydrat fällt aus den Auflösungen des Titanchlorids auf Zusatz von Ammoniak oder Kalihydrat als brauner Niederschlag, der sich zuerst schwarz, dann blau und endlich weiss färbt, indem er allmählig unter Oxydation in Titansäure übergeht. — Auch durch Einlegen von Zink oder Zinn in die sauren Lösungen der Titansäure erhält man unter allmähligem Blauwerden der Flüssigkeit einen violetten bis braunen Niederschlag von Titanoxydhydrat.

3. Titansäure, TiO_2 = 60,97 Ti §. 909.
39,03 O
100,00.

Die Darstellung derselben aus dem Rutil und Titaneisen ist bereits oben mitgetheilt worden.

Die natürliche Titansäure ist mit dem Zinnoxyd isomorph. Die künstlich dargestellte bildet ein gelblich-weisses, beim Erhitzen sich dunkler gelb färbendes Pulver von 3,79 spec. Gewicht. Ebelmen erhielt durchsichtige goldgelbe Krystalle von 1 Centimeter Länge, von der Form des Rutils und 4,28 spec. Gewicht, durch Erhitzen einer Mischung von Titansäure mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak im Porzellanofenfeuer. Daubrée erhielt krystallisirte Titansäure von der Krystallform des Brookits, als er den Dampf von Titansuperchlorid gemeinschaftlich mit Wasserdampf durch eine glühende Porzellanröhre leitete. Deville und Caron erhielten sie in der Form des Rutils durch Schmelzen von titansaurem Zinnoxydul mit Kieselsäure.

Gleich dem Zinnoxyd scheint auch die Titansäure als Hydrat in 2 verschiedenen Modificationen auftreten zu können. Demoly hat dieselben näher untersucht und beschrieben.

a) Gewöhnliches oder a-Titansäurehydrat schlägt sich aus den Auflösungen in Säuren oder Alkalien durch Neutralisation als gallertartige, in Säuren leicht lösliche, in Wasser sich milchig suspendirende Substanz nieder, die beim Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $3\,TiO_2 + 5\,HO$ besitzt. Dieses Hydrat verbindet sich mit Kali oder Natron zu krystallisirbaren Salzen von der Zusammensetzung NaO oder $KaO, TiO_2 + 4\,HO$, die alkalisch reagiren. Beim Glühen geht es unter Lichtentwicklung in wasserfreie Titansäure über.

Wird das a-Titansäurehydrat dagegen im luftleeren Raume oder bei

140° getrocknet, so enthält es nur noch 7 p. C. Wasser, ist in Säuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure, unlöslich, zeigt beim Glühen keine Lichtentwicklung und ist damit

b) in Metatitansäure oder b-Titansäure umgewandelt. Als Hydrat hat dieselbe nach dem Trocknen im leeren Raume oder bei 140° die Zusammensetzung $Ti_3O_6 + 2\,HO$ und bildet mit den Alkalien keine löslichen, sondern unlösliche Salze von der Zusammensetzung MO, $Ti_3O_6 + 2\,HO$, oder saure Salze aus MO, $2\,Ti_3O_6 + 2\,HO$. — Man erhält sie auch, wenn die schwefelsaure Auflösung der Titansäure gekocht wird. — Sie stellt ein weisses Pulver dar.

§. 910. 4. Titansesquichlorid, Ti_2Cl_3, entsteht, wenn Titanchloriddampf, mit Wasserstoff gemengt, durch glühende Porzellanröhren geleitet wird. Es bildet dunkelviolette, an der Luft zerfliessende und sich leicht zersetzende Krystallschuppen.

5. Titansuperchlorid, $TiCl_2$, entsteht durch Glühen von Titansäure und Kohle in Chlorgas, und bildet eine farblose, rauchende, mit Wasser in Salzsäure und Titansäure sich zersetzende Flüssigkeit von 1,760 spec. Gewicht und 136° Siedepunkt. Bildet mit Wasser ein krystallinisches Hydrat von der Zusammensetzung $TiCl_2 + 5\,HO$.

§. 911. 6. Titansulfid, TiS_2, lässt sich nur auf trocknem Wege, und zwar dadurch erhalten, dass man den Dampf von Titanchlorid, gemeinsam mit Schwefelwasserstoff, durch ein schwach glühendes Glasrohr leitet. Krystallinische, glänzend messinggelbe Blätter, welche stark abfärben, sich an der Luft unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzen, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich sind, sich aber in Königswasser lösen. Beim Erhitzen an der Luft geht diese Verbindung in Titansäure über.

7. Fluortitankalium, KaF, $TiFl_2$, wurde bereits oben bei der Verarbeitung der Titanerze beschrieben.

§. 912. 8. Stickstofftitan, TiN, entsteht, wenn man Titansäure bei starker Glühhitze einem Strome von trocknem Ammoniakgas aussetzt. Es ist ein dunkelviolettes, sublimirtem Indigo ähnliches Pulver. — Ein anderes Stickstofftitan von der Zusammensetzung Ti_3N_2 entsteht beim Erhitzen von Ammoniaktitanchlorid in Ammoniakgas. Es ist kupferroth und entwickelt mit Kalihydrat oder beim Glühen in Wasserdampf reichlich Ammoniak. — Glüht man aber dieses letztere Stickstofftitan in Wasserstoffgas heftig, so wird es zu goldfarbigem oder metallisch schimmerndem Stickstofftitan von der Zusammensetzung Ti_5N_3.

§. 913. 9. Cyanstickstofftitan, $TiC_2N + 3\,Ti_3N$, ist eine Verbindung, die sich bisweilen in beträchtlichen Mengen in der Form rothgelber, metallglänzender Würfel in Eisenhohöfen bildet, in denen titanhaltige Eisenerze reducirt werden.

Man hielt sie lange Zeit für metallisches Titan. Sie verbrennen als 'ulver mit Kupferoxyd, Bleihyperoxyd oder chlorsaurem Kali geglüht mit tarkem Funkensprühen. — Künstlich wurde diese Verbindung von Vöhler und Deville erhalten durch Glühen von 51 Th. Titansäure und 9 Th. Kohle in einem Strome von Stickstoff. Sie bildete ein krytallinisches, theils kupferrothes, theils messinggelbes, metallglänzendes 'ulver. Dieselben zeigten zugleich, dass das Titan im Moment des Freierdens aus seinen Verbindungen eine sehr grosse Verwandtschaft zum tickstoff besitze.

Analytisches Verhalten und Bestimmung des Titans.

Aus den oben mitgetheilten Methoden der Verarbeitung der Titan- §. 914.
erbindungen und aus den beschriebenen Eigenschaften des Titanoxyds nd der Titansäure geht das analytische Verhalten des Titans schon rösstentheils hervor. Man wird nach Titan in der Regel nur bei der nalyse mancher Eisenerze, der Hohofenschlacken, und bei den oben ngegebenen Mineralien zu suchen haben.

Durch das Aufschliessen der betreffenden Objecte mit Säuren, mit ler ohne vorausgegangene Schmelzung mit kohlensauren oder doppeltchwefelsauren Alkalien, hat man das Titan in der Regel als Titansäure ı der Lösung. Zu starkes Kochen ist bei Anwendung von Salzsäure s Lösungsmittel zu vermeiden, weil sonst die Titansäure in die unsliche Modification übergeht:

1. Aus den Auflösungen der Titansäure in Salzsäure oder Schwefelüure scheidet sich, im Falle die Menge der Titansäure nicht zu gering t, wenn sie mit Wasser verdünnt einige Zeit gekocht werden, feinulverige, weisse, in verdünnten Säuren unlösliche Titansäure aus. Dielbe ertheilt dem Wasser, mit welchem sie nach Entfernung der Säure ewaschen wird, eine milchige Trübung. Zusatz von etwas Salmiak veritet dieses. Aus verdünnter Schwefelsäure-Lösung ist die Fällung durch ochen eine vollständige.

2. Aus den sauren Lösungen wird die Titansäure durch Ammoiak, Kali- oder Natronhydrat, Schwefelammonium, kohlenure Alkalien und kohlensauren Baryt als Hydrat gefällt, ohne ı Ueberschuss derselben löslich zu sein. Diese Fällungen weren durch die Anwesenheit von Weinsteinsäure verhütet.

3. Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung.

4. Unterschwefligsaures Natron fällt die Titansäure beim ochen vollständig.

5. Oxalsäure bewirkt in nicht zu sauren Lösungen einen weissen, freier Salzsäure schwierig löslichen Niederschlag von oxalsaurer itansäure.

6. Ferrocyankalium gibt eine dunkelbraune, Ferridcyankalium eine grünlich-weisse Fällung.

7. Metallisches Zink oder Zinn, ferner metallisches Eisen und, nach längerer Erwärmung, auch metallisches Kupfer, rufen in den sauren Lösungen der Titansäure nach einiger Zeit eine bläulich-violette Färbung, und bei nicht zu grossem Säureüberschuss, oder nach Zusatz von Ammoniak, auch einen blauen Niederschlag von Titanoxydhydrat hervor. Dieselbe Färbung nimmt auch die ausgeschiedene Titansäure an, wenn sie, mit Säure befeuchtet, mit einem Stückchen Zink in Berührung gebracht wird.

§. 915. Die quantitative Bestimmung geschieht stets als Titansäure, indem man dieselbe entweder durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung, oder auch blosses Verdünnen mit Wasser, Zusatz von etwas unterschwefligsaurem Natron und längeres anhaltendes Kochen aus der Auflösung in Schwefelsäure oder Salzsäure niederschlägt und nach dem Auswaschen unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak glüht.

§. 916. Durch dieses letztere Verfahren lässt sich die Titansäure auch von vielen anderen Stoffen, z. B. den Alkalien, der Magnesia, dem Eisenoxyd, der Beryllerde, Yttererde, Zirkonerde, mit denen sie in manchen Mineralien zusammen vorkommt, trennen. Auch die Fällbarkeit der Titansäure durch Ammoniak kann öfter als Trennungsmethode Anwendung finden.

Von den Oxyden der IV. Gruppe der Metalle kann die Titansäure getrennt werden, wenn man den Lösungen Weinsteinsäure, dann Ammoniak und Schwefelammonium zusetzt. Das Filtrat enthält die Titansäure und hinterlässt dieselbe beim Abdampfen und Glühen. — Auch die Fällbarkeit der Titansäure durch kohlensauren Baryt und durch unterschwefligsaures Natron kann hierbei Anwendung finden.

Die Trennung von den Oxyden der V. und VI. Gruppe kann durch Schwefelwasserstoff vorgenommen werden.

Vom Chrom, Vanadin, Molybdän und Wolfram kann dieselbe durch Kochen der verdünnten schwefelsauren Lösung getrennt werden.

Von der Kieselsäure lässt sich die Titansäure zunächst dadurch trennen, dass letztere in concentrirter Schwefelsäure löslich ist, während die zur Trockne abgedampfte oder geglühte Kieselsäure sich nicht darin löst. — Um jedoch die kleinen bei der Kieselsäure verbleibenden Mengen Titansäure zu erhalten, behandelt man das Gemenge von Kieselsäure und Titansäure mit Flusssäure und verdünnter Schwefelsäure, wobei die Titansäure zurückbleibt, und mit der bereits gelöst gewesenen und durch Ammoniak gefällten Portion vereinigt werden kann. Wird ein Gemenge aus Titansäure, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul u. s. w., wie es bei der Analyse sehr vieler Silicate durch Fällung mit Ammoniak erhalten

wird, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, bis die Masse dickflüssig geworden ist, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so kann durch anhaltendes Kochen unter Durchleiten von Kohlensäure (um die Sauerstoffeinwirkung zu verhüten) die Titansäure vollständig gefällt werden, während das gebildete Eisenoxydul und die Thonerde u. s. w. gelöst bleiben. (Th. Scheerer.)

Tantal, Ta = 68,8 (früher 184). Niobium, Nb = 48,8. (Pelopium und Ilmenium.)

Hatchett entdeckte 1801 zuerst in einem aus Amerika erhaltenen §. 917.
Mineral ein neues Element, welches er Columbium nannte. Ekeberg fand 1802 in einigen sehr seltenen schwedischen Mineralien einen neuen Stoff, den er Tantal taufte. — Wollaston zeigte 1809, dass Columbium und Tantal identisch seien. Die von Ekeberg untersuchten Mineralien erhielten die Namen Tantalit und Yttrotantalit. Man fand den Tantalit und ihm ähnliche Mineralien später noch an einigen anderen Orten, so namentlich in Bodenmais in Baiern. Allein in diesen sowohl, als in einigen nordamerikanischen Tantaliten ergab sich in Folge späterer Untersuchungen von H. Rose 1844 die Anwesenheit eines von Tantal verschiedenen Elementes, welches den Namen Niobium erhielt, und neben welchem Rose anfänglich noch ein drittes Element, das Pelopium, gefunden zu haben glaubte, welches er aber später nur als eine nicht reine Niob-Verbindung erkannte. — Hermann wollte ferner in dem sogenannten Yttroilmenit von Miask ein neues Metall gefunden haben, dem er den Namen Ilmenium gab. Rose wies aber nach, dass Hermann's Ilmeniumsäure nur eine unreine Niobsäure sei. — Die, die Niobsäure enthaltenden, früher sogenannten Tantalite von Bodenmais, von Nordamerika, von Limoges in Frankreich und vom Ural erhielten daher den Namen Columbit oder Niobit, während die Tantalsäure enthaltenden Mineralien aus Schweden und Finnland den Namen Tantalite beibehielten. Sowohl die Tantalsäure der Tantalite, als die Niobsäure der Columbite, sind hauptsächlich an Eisenoxydul und Manganoxydul gebunden, und nebenbei finden sich in manchen derselben kleine Mengen von Wolframsäure, Zinnoxyd, Uranoxyd, Yttererde, Magnesia, Kupferoxyd u. s. w.

Beide Stoffe, das Tantal sowohl, als das Niob, werden aus den Ver- §. 918.
bindungen mit Fluor und Fluoralkalimetall durch Natrium dargestellt, und stellen dunkelschwarze, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmende

Pulver dar, welche die Elekricität gut leiten. Das Tantal hat ein spec. Gewicht von 10,78, das Niob von 6,27 bis 6,67. Beide verbrennen beim Glühen an der Luft mit lebhaftem Glanze, und zwar das Tantal allmählig zu Tantalsäure, das Niob leicht und schnell zu Unterniobsäure. Während das Tantal von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und selbst Königswasser nicht angegriffen und nur von einer Mischung aus Flusssäure und Salpetersäure vollständig gelöst wird, löst sich das Niob leicht in kochender Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung und ebenso in concentrirter Schwefelsäure, nicht aber in Salpetersäure. Schmelzendes saures schwefelsaures Kali oxydirt beide, und zwar das Tantal zu Tantalsäure, das Niob zu Unterniobsäure. In Chlorgas erhitzt, werden beide zu Chlorverbindungen, und zwar das Tantal zu sublimirendem gelbem Tantalchlorid, das Niob zu gelbem flüchtigem Niobchlorid und zu weissem, weniger flüchtigem Unterniobchlorid. In dem letzteren ist, gleichwie in der Unterniobsäure, die sich durch kein Oxydationsmittel direct in Niobsäure verwandeln lässt, nach Rose's neuesten Untersuchungen eine allotropische Modification des Niobs enthalten, welche Rose Unterniob nennt.

Unter den Verbindungen dieser beiden Metalle sind besonders zu nennen:

§. 919. Tantalsäure, TaO_2, und Niobsäure, NbO_2, beides weisse, beim Glühen vorübergehend gelb werdende, unschmelzbare und nicht sublimirbare, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, in concentrirter Schwefelsäure lösliche Pulver. Als Hydrate sind sie in Aetzalkalien theilweise löslich, indem sie mit denselben Salze bilden.

Die Unterniobsäure ist Nb_2O_3, und es entsprechen ihr das Unterniobchlorid, -Fluorid, Nb_2Cl_3, u. s. w., die mit Chlor- und Fluoralkalimetallen krystallisirbare Doppelsalze bilden; während die der Niobsäure entsprechenden Chlor-, Brom-, Schwefel- und Fluor-Verbindungen auf 1 Aequiv. Niob 2 Aequiv. Chlor u. s. w. enthalten, und mit den in gleicher Weise zusammengesetzten Verbindungen des Tantals, dem Tantalchlorid, Tantalfluorid u. s. w., sehr viel Uebereinstimmung zeigen. Auch mit Stickstoff geht sowohl das Tantal als auch das Niob Verbindungen ein.

§. 920. Die analytische Nachweisung und Bestimmung von Tantal und Niob kommt bei den gewöhnlichen Untersuchungen nicht vor. Es möge daher genügen, anzuführen, dass beide Säuren nach dem Schmelzen mit doppelt-schwefelsauren Alkalien sich in Salzsäure lösen, und dass diese Lösungen, insbesondere bei Anwesenheit von Schwefelsäure, durch Zink eine blaue Färbung annehmen, die beim Niob viel eher und auch intensiver eintritt, als beim Tantal. — In der Lösung des niobsauren Natrons erzeugt dreibasische Phosphorsäure keine

llung, während eine solche in der des tantalsauren Natrons entsteht. tzt man zu den Lösungen des tantalsauren oder niobsauren Natrons illustinctur, so entsteht keine Fällung; fügt man nun aber Salzure zu, so bildet die Tantalsäure einen gelben, die Niobsäure einen angerothen Niederschlag. Ferrocyankalium gibt in gleicher eise bei der Tantalsäure einen schwefelgelben, bei der Niobsäure einen hlbraunen Niederschlag.

Werden die mit der etwa 6fachen Menge doppelt-schwefelsauren li's geschmolzenen feinpulverisirten Tantalite oder Columbite mit Wasser sgekocht, so bleibt die Tantalsäure oder Niobsäure, mit wenig Eisenyd, Zinnoxyd und Wolframsäure gemengt, unlöslich. Man befreit sie n diesen durch Digestion mit Schwefelammonium, dann Waschen mit rdünnter Salzsäure.

NACHTRÄGE.

Zu §. 172.

Nach Schiel (Liebg. Annal. Bd. 109, S. 317) explodirt die chlorige Säure nicht so leicht und heftig, wie man seither annahm. Er stellte dieselbe dar, indem er 3 Theile reine Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht, 2 Theile chlorsaures Kali, 3—4 Theile Wasser und 0,6—0,8 Th. Rohrzucker in grossen, langhalsigen Kolben im Wasserbade erwärmte. Selbst bei Erwärmung auf + 100° fand keine Explosion statt. — Leitet man das entwickelte Gas in Wasser von 8—10°, so nimmt dieses mehr als 10 Volum. desselben auf, färbt sich tief gelbroth, hält sich ziemlich lange Zeit unverändert und besitzt sehr bedeutende Bleichkraft. Neutralisirt man die wässrige Lösung nahezu mit Kalkwasser, filtrirt und setzt salpetersaures Bleioxyd zu, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von krystallinisch-schuppigem chlorigsaurem Bleioxyd. Dieses Salz zersetzt sich im trocknen Zustande schon bei + 100° mit Explosion; ebenso bei gewöhnlicher Temperatur, wenn dasselbe mit Schwefel, Sulphur auratum u. s. w. einige Zeit sich selbst überlassen oder gerieben wird.

Zu §. 173.

Nach neueren Versuchen von Calvert und Davies kann die Unterchlorsäure gemischt mit etwas Kohlensäure gefahrlos dargestellt werden, wenn 1 Aequiv. chlorsaures Kali und 9 Aequiv. krystallisirte Oxalsäure fein gepulvert und gemischt im Wasserbade auf + 70° erwärmt werden. Sie entwickelt sich als gelbes Gas, geht aber bei stärkerem Erhitzen in Chlor und Sauerstoff über.

Zu §. 181, 4. b. S. 138

Die Prüfung der käuflichen Salzsäure auf einen Gehalt an schwef-r Säure kann dadurch geschehen, dass man dieselbe mit Wasser ver-nt, erwärmt und einen mit jodsaurem Natron und Amylon befeuch-n Papierstreifen über der Flüssigkeit aufhängt. — Da jedoch auch saures Gas im Ueberschuss eine Zersetzung der Jodsäure und in ge dessen blaue Färbung des Amylons hervorbringen kann, so ist es ckmässiger, sich in diesem Falle eines mit reinem Eisenchlorid und ridcyankaliumlösung befeuchteten Papierstreifens zu bedienen, der ch die geringste Spur von schwefliger Säure oder Schwefelwasser-ff eine deutlich blaue Färbung annimmt.

Zu §. 181, 5. S. 139.

Würtz hat gezeigt, dass aus manchen Chlormetallen durch Ein-npfen ihrer Lösungen mit überschüssiger reiner Salpetersäure das lor vollständig ausgetrieben werden kann, so dass dieselben dadurch salpetersaure Salze übergehen. Es gehören dazu nach seinen Ver-hen: die Chlorverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden, die Aluminiums und Berylliums, des Mangans, Kobalts und Nickels, des roms, Urans, Blei's. Ferner bleiben chlorfrei im Abdampfungsrück-nd, ohne aber zu salpetersauren Verbindungen zu werden: die Chlor-bindungen des Arsens, Molybdäns und Vanadins, indem sie die ent-echenden Säuren bilden. Dagegen werden nur unvollständig oder gar ht zersetzt: das Eisenchlorid, Chlorzink, Chlorcadmium, Chlorkupfer, lorquecksilber, Chlorsilber, Chlorgold, Chlorzinn, Chlorantimon und Chloride des Cers, Lanthans, Didyms, Thoriums und Zirkoniums.

Zu §. 182. S. 140.

Die Bestimmung des Chlors in den löslichen Chlormetallen geschieht weder durch Fällung mit Silberlösung und Wiegen des Chlorsilbers, r durch Titrirung mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt. Die sführung der beiden Verfahrungsweisen ist in den §§. 673, b und 1, a genauer beschrieben, da dasselbe, was für die Bestimmung des bers durch Chlor gilt, auch für die des Chlors durch Silberlösung an-ndbar ist.

In §. 674, c ist ferner noch ein neues, von dem Verfasser auf-undenes Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers mit-st unterschwefligsauren Natrons beschrieben. Dieses Verfahren lässt h sehr gut für die quantitative Bestimmung von Chlor, Jod, Brom, an, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w., kurz zur quantitativen stimmung aller jener Stoffe verwenden, die mit dem Silber in Wasser

unlösliche Verbindungen bilden. — Man versetzt nämlich die das Chlor oder Jod u. s. w. enthaltende wässrige Lösung mit einem Ueberschuss einer gemessenen Menge einer Silberlösung von bekanntem Gehalt, lässt den Niederschlag absitzen, filtrirt, wäscht gut aus, und bestimmt in dem Filtrate die Menge des noch in Lösung befindlichen Silbers. Zieht man diese Quantität ab von der Gesammtmenge des zugesetzten Silbers, so entspricht die Differenz dem durch Chlor, Jod u. s. w. niedergeschlagenen Silber. Aus der Menge desselben lässt sich aber leicht die Chlormenge durch Rechnung finden. Wäre, wie dieses namentlich bei Untersuchungen der Asche organischer Stoffe öfter der Fall ist, Chlor und Phosphorsäure neben einander in der wässrigen Lösung zu bestimmen, so fällt man beide zusammen aus, und bestimmt die Menge des noch in Lösung gebliebenen Silbers. Hierauf zieht man aus dem Niederschlage durch Digeriren mit verdünnter Salpetersäure das phosphorsaure Silber aus, bestimmt in der erhaltenen Lösung mittelst unterschwefligsauren Natrons den Silbergehalt und berechnet diesen auf Phosphorsäure. Der Rest des verbrauchten Silbers entspricht dem Chlorgehalt.

Zu §. 183.

Zur chlorimetrischen Bestimmung lässt sich sehr gut das unterschwefligsaure Natron anwenden. Man bringt eine abgemessene Menge einer $^1/_{10}$-Lösung desselben in ein Glaskölbchen, setzt etwas Jodkalium und Amylon hinzu und titrirt nun von der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung des Chlorkalks in Wasser mittelst der Bürette so lange hinzu, bis die Flüssigkeit eine, auch beim Umschütteln nicht mehr verschwindende blaue Färbung angenommen hat.

248 Gewichtstheile NaO, S_2O_2 entsprechen 35,4 Theilen activem Chlor.

Zu §. 198.

Das Jod in Verbindungen, die in Wasser löslich sind, kann sehr empfindlich durch Eisenchlorid unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und Amylon nachgewiesen werden. Selbst bei sehr starker Verdünnung tritt die Reaction noch ein, wenn gelinde erwärmt wird. Anstatt des Eisenchlorids empfiehlt Hempel (Annal. d. Ch. u. Ph. CVII., 102) die Anwendung von Platinchlorid oder Palladiumchlorür. Das ausgeschiedene Jod wird durch Schütteln mit Chloroform gesammelt. An der Oberfläche der Chloroformkugel sammeln sich dann die schwarzen Verbindungen des Platin- oder Palladiumjodürs an. Sollten organische Stoffe in der Flüssigkeit vorhanden sein, so ist es zweckmässig, etwas freie Salzsäure zuzusetzen. Hempel will auf diese Weise noch $^1/_{5000}$ Milligramm Jod nachgewiesen haben. — Bezüglich einer weiteren bei Anwesenheit von

chwefelwasserstoff ausführbaren Methode, wobei natürlich weder Platin och Palladium angewendet werden können, gibt Hempel folgende Vor-hrift: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem rein weissen eagirröhrchen auf je 1 C.-C. mit 0,02 C.-C. concentrirter reiner chwefelsäure und soviel übermangansaurem Kali versetzt, dass sie eine ntlich rothe Farbe hat. Hierauf fügt man auf je 1 C.-C. 0,03 einer lt gesättigten Oxalsäure-Lösung zu, taucht die Röhre 2 Minuten lang kochendes Wasser, kühlt sie sodann in kaltem Wasser möglichst ab nd fügt auf je 1 C.-C. Flüssigkeit 0,04 eines frisch bereiteten, ar filtrirten Stärkekleisters und 0,01 C.-C. einer frisch bereiteten Auf-sung von 1 Theil Jodkalium in 40 Theilen Wasser hinzu. Indem man nn mit reinem Wasser und denselben Reagentien in einer ebensolchen lasröhre einen Gegenversuch anstellt, ergibt der Versuch bei Anwesen-it von Jod auf einer Unterlage von weissem Papier entweder eine mehr ler minder starke blaue Färbung, oder es tritt bei höchst geringen engen von Jod die Färbung wenigstens früher auf, als im Gegenver-ich. — Salpetersäurehaltige Flüssigkeiten können jedoch eben so wenig ie eisenhaltige in dieser Weise geprüft werden, oder es muss im letz-ren Falle das Eisen vorher entfernt werden. Hempel versichert, auf ese Weise noch $^{1}/_{30000}$ Milligramm Jod erkennen zu können.

Henry und Humbert haben, um bei Nachweisung des Jods den, ırch einen Ueberschuss von Chlor entstehenden Nachtheil der Bildung n Chlorjod und Jodsäure, und die in Folge dessen nicht stattfindende läuung des Amylons zu beseitigen, die Anwendung von Wasserstoff im atus nascens, d. h. das Einbringen von Zink und etwas Schwefelsäure die betreffende Flüssigkeit vortheilhaft befunden. Nach 15—20 Mi-ıten erscheint die Jodamylonfärbung wieder in ihrer vollen Stärke.

Zu §. 222.

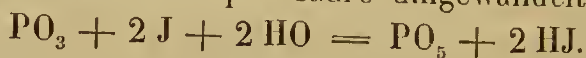
Ein sehr empfindliches Reagens sowohl für unterschweflige Säure, s für schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und überhaupt für alle senoxyd in Oxydul reducirenden Stoffe ist eine Mischung aus einem inen Eisenoxyd-Salz und Ferridcyankaliumlösung. Die Mischung beider t hellgelb, färbt sich aber entweder als Tropfen auf Porzellan (oder ıch in der Form eines Reagirpapieres ex tempore bereitet) augenblick-h dunkelgrün oder tief blau, sobald eine der obengenannten Substanzen flüssigen oder gasförmigen Zustande damit in Berührung kommt.

Um Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure in Gas-mischen, in denen dieselben nur spurenweise vorhanden sind, nach-weisen und maassanalytisch zu bestimmen, hat Monier (in den Compt. nd. T. XLVII. p. 998) vorgeschlagen, das Gasgemenge durch eine Reihe ugelröhren, die mit Kalilauge gefüllt sind, gehen zu lassen und das

entstehende Schwefelkalium oder schwefligsaure Kali mittelst Chamaeleonlösung zu bestimmen. — Enthält das auf Schwefelwasserstoff zu untersuchende Gasgemenge, wie dieses z. B. bei Sumpfluft oder der Luft aus Krankenhäusern u. s. w. der Fall ist, auch noch andere flüchtige Substanzen oder Staub, welche auf das Chamaeleon wirken, so entfernt man diese vor dem Durchgang der Luft durch das Aetzkali, indem man die Luft durch Uförmige Röhren leitet, welche mit angesäuertem Wasser befeuchtetes Glaspulver enthalten. Das zum Versuch verbrauchte Gas wird mit einem Aspirator gemessen.

Zu §. 245.

Zur qualitativen und selbst zur maassanalytischen quantitativen Ermittelung der phosphorigen Säure kann nach neueren Versuchen des Verfassers die auf S. 158 angegebene Auflösung des Jods in Jodkalium dienen. Versetzt man nämlich die auf phosphorige Säure zu prüfende Flüssigkeit mit dünnem klarem Stärkekleister und tropft die Jodlösung hinzu, so tritt nicht eher permanente Bläuung ein, als bis alle phosphorige Säure in Phosphorsäure umgewandelt ist.



$$PO_3 + 2\,J + 2\,HO = PO_5 + 2\,HJ.$$

Zu §. 247.

Lässt man in eine von Chlormetallen, so wie schwefelsauren und kohlensauren Salzen befreite, Phosphorsäure enthaltende Flüssigkeit, der man, im Falle die Lösung freie Salpetersäure enthält, essigsaures Natron oder Ammoniak zugesetzt hat, und die etwas freie Essigsäure enthält, essigsaure Bleilösung in dünnem Strahle einfliessen, so schlägt sich reines phosphorsaures Bleioxyd vollständig nieder, und zwar im Falle die Flüssigkeit c-Phosphorsäure enthält $3\,PbO, PO_5$, im Falle sie b-Phosphorsäure enthält $2\,PbO, PO_5$. — Nach Versuchen des Verfassers lässt sich darauf eine sehr genaue und leicht ausführbare maassanalytische Bestimmung beider Phosphorsäuren gründen.

Hat man rein wässrige Lösungen der phosphorsauren Alkalien, wie dieselben z. B. bei Aschenanalysen erhalten werden, so fällt man zuerst nach schwachem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salpetersäure das Chlor mit salpetersaurem Silber, und die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt aus. Den Ueberschuss des Silbers entfernt man durch Schwefelwasserstoff, und den absorbirt gebliebenen Antheil des Schwefelwasserstoffs, nach dem Abfiltriren des Schwefelsilbers, durch Aufkochen des Filtrates. Man setzt nun Ammoniak und dann Essigsäure bis zur sauren Reaction zu und titrirt die in der Lösung befindliche Phosphorsäure mit einer Auflösung von $^1/_{10}$ Aequiv. essigsaurem Bleioxyd in 1 Liter Wasser, welcher, um sie unverändert zu erhalten, etwas freie Essigsäure

ugesetzt ist. — Der entstehende Niederschlag von phosphorsaurem Blei-
xyd setzt sich sehr rasch ab und man sieht daher leicht das Ende der
'ällung. Man kann sich auch als Test einer Auflösung von chromsaurem
ali, oder frischen Schwefelwasserstoffwassers, bedienen, die man mit
inzelnen Tropfen der Lösung zusammenbringt. Sobald die Fällung be-
ndet ist, gibt die Lösung einen überschüssigen Bleigehalt durch diese
eagentien zu erkennen.

Phosphorsaure Erden löst man in möglichst wenig Salpetersäure,
rdünnt mit viel Wasser und setzt essigsaures Natron im Ueberschuss
inzu. Die erhaltene Flüssigkeit wird dann, wie eben gezeigt wurde, aus-
trirt. Im Filtrate sind Kalk und Magnesia enthalten, die dann nach
en in §. 421 und den im Nachtrag zu §. 421 angegebenen Verfahrungs-
eisen getrennt und quantitativ bestimmt werden können.

Ist die Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden, so kann ausser der
§. 482 (S. 400) beschriebenen Methode die Bestimmung der Phosphor-
ure auch dadurch geschehen, dass das gewogene phosphorsaure Eisenoxyd
der das Gemenge von phosphorsaurem Eisenoxyd mit überschüssigem
isenoxyd) in Säure gelöst, die Menge des Eisenoxyds maassanalytisch
ach S. 696 u. 697 bestimmt, und die Menge des gefundenen Eisenoxyds
n dem Gesammtgewicht von Eisenoxyd und Phosphorsäure abge-
gen wird.

Zu §. 255. S. 214.

Als ein weiteres unterscheidendes Merkmal der Arseniksäure von
r arsenigen Säure kann noch nach neueren Beobachtungen des Ver-
ssers hinzugefügt werden, dass, während die arsenige Säure in einer
kalischen Lösung durch freies Jod in Arsensäure umgewandelt wird,
d daher so lange, als noch eine Spur von arseniger Säure unverändert
, keine bleibende Bläuung zugesetzten Stärkmehls eintritt, umgekehrt
Arsensäure in einer mit freier Säure versetzten Auflösung durch
dkalium reducirt wird, und daher zugesetztes Amylon blau färbt. Nimmt
an das freigewordene Jod durch in kleinen Portionen zugesetztes unter-
hwefligsaures Natron hinweg, so tritt nach kurzer Zeit stets wieder
fs Neue Bläuung der Flüssigkeit ein, und diese Erscheinung setzt sich
t, bis nur noch sehr wenig Arsensäure in der Lösung sich be-
det. Die letzten Antheile wirken aber schliesslich nicht mehr auf das
dkalium, so dass dieses Verhalten nicht zu einer genauen, sondern
r zu einer annähernden maassanalytischen Bestimmung dienen kann.

Zu §. 256. S. 222.

Die quantitative Bestimmung der Arsensäure kann mit sehr ge-
uen Resultaten ganz in derselben Weise maassanalytisch mittelst essig-

sauren Bleies vorgenommen werden, wie dieses in dem Nachtrag zu §. 247 für die Bestimmung der Phosphorsäure angegeben wurde.

Zu §. 277 und 278.

Böttger hat in dem Palladiumchlorür ein sehr empfindliches Reagens auf verschiedene Gase, namentlich auf das Gemenge der in dem Leuchtgase enthaltenen Stoffe, auf Kohlenoxydgas, auf freien Wasserstoff, auf Grubengas und Elaylgas entdeckt. Man befeuchtet mit der Lösung des möglichst säurefreien, nicht zu verdünnten Palladiumchlorürs Leinwand- oder Papierstreifen und hängt sie in dem Gase oder dem Raume, der auf solche Gase geprüft werden soll, auf. Nach einiger Zeit tritt deutliche und lebhafte Schwärzung der Streifen ein.

Zu §. 286.

H. Rose hatte zur quantitativen Bestimmung der Borsäure den Vorschlag gemacht, dieselbe mit einer gewogenen Menge kohlensauren Natrons einzudampfen und zu glühen, und aus der ausgetriebenen Kohlensäure die Borsäure zu berechnen. Graf Schaffgotsch hat diese Methode dahin abgeändert, dass er nicht weniger als 1 und nicht mehr als 2 Aequiv. Alkalisalze auf 2 Aequiv. Borsäure anwendet, wobei natürlich die Menge der Borsäure nahezu bekannt sein muss. In diesen Fällen, wo das Sauerstoffverhältniss der Säure zur Basis zwischen 6 : 1 und 3 : 1 liegt, wird beim Abdampfen und Glühen alle Kohlensäure ausgetrieben und der Rückstand ist völlig gewichtsbeständig, während sowohl die sehr sauren, als die sehr basischen Alkaliborate im Feuer ihr Gewicht fortwährend ändern, jene durch Borsäure-Verlust, diese durch Aufnahme von Kohlensäure.

Ferner fand Schaffgotsch, dass auch das krystallisirte Borsäurehydrat im Wasserbade fortwährend an Gewicht verliert, indem zuerst Wasser fortgeht, bis BO_3, HO entstanden ist, dann aber Borsäure selbst entweicht. 0,01 Grmm. krystallisirte Säure waren nach 33stündigem Erhitzen im Wasserbad vollständig verflüchtigt.

Zu §. 289 und 318.

Wöhler und Deville zeigten, dass das Silicium in höheren Temperaturen den Stickstoff der Luft eben so begierig und selbst durch die Poren der Tiegel hindurch anzieht und aufnimmt, wie dieses schon früher vom Bor und Titan nachgewiesen wurde. Es bildet sich in diesen Fällen neben tombakbraunen Krystallen von unbekannter Zusammensetzung und einer lockeren bläulichen Masse weisses, faseriges, dem Bergkork ähnliches Stickstoffsilicium.

Zu §. 291.

Nach den Bestimmungen von Graf Schaffgotsch hat die krystal-inische Kieselsäure ein spec. Gewicht von 2,6, während die amorphe nur ein solches von 2,2 besitzt. Im ersteren Zustande (Quarz, Chalce-lon, Feuerstein, Hornstein u. s. w.) ist sie in kochender Kalilauge fast mlöslich, während sie im amorphen Zustande (Opal, und die aus kiesel-auren Verbindungen durch Säuren, oder aus Kieselfluorgas durch Wasser bgeschiedene Kieselsäure) in kochenden Alkalien sich reichlich löst.

Wird die krystallinische Modification durch Einwirkung sehr hoher 'emperaturen geschmolzen, wie dieses in neuerer Zeit Deville mit 30 'rmm. derselben gelungen ist, wobei sie sich wie Glas zu Fäden aus-iehen lässt, so hat sie damit ihr spec. Gewicht von 2,6 verloren und esitzt nur noch ein solches von 2,2. Dieselbe Veränderung im spec. 'ewichte erlitt fein pulverisirter Bergkrystall und Feuerstein in Ver-uchen, die H. Rose und Elsner mit demselben in der Hitze eines 'orzellanofens vornahmen. Ohne völlig zu schmelzen, erniedrigte sich as spec. Gewicht derselben von 2,6 und 2,59 auf 2,3 und 2,2, wäh-end ganze Bergkrystallstücke diese specifische Gewichtsverände-ung nicht erlitten.

Dasselbe spec. Gewicht von 2,2 zeigt auch die aus sauren Auflösungen urch Abdampfen erhaltene unlöslich gewordene Kieselsäure selbst nach em Glühen. Auch die aus den durch Salzsäure zersetzbaren, natür-chen Silicaten, den Zeolithen u. s. w. abgeschiedene Kieselsäure zeigt asselbe spec. Gewicht.

Auch in optischer Beziehung sind beide Modificationen verschieden, idem die krystallinische, specifisch schwerere Kieselsäure das Licht po-risirt, die amorphe dagegen nicht.

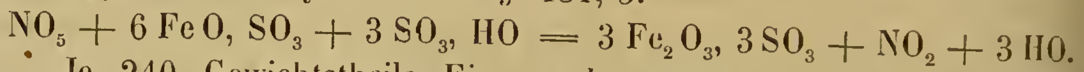
In rauchender Fluorwasserstoffsäure lösen sich zwar beide im pul-erisirten Zustande vollständig auf, allein die amorphe rasch, unter starker 'ärmeentwicklung, und mit Aufbrausen, die krystallinische dagegen ruhig id langsam. Analoges Verhalten zeigen gegen Fluorwasserstoff die durch alzsäure zersetzbaren und die dadurch nicht zersetzbaren Silicate.

Zu §. 321. S. 269.

Die quantitative Bestimmung der freien, reinen Salpetersäure lässt ch nach Graf Schaffgotsch sehr genau durch Abdampfen mit über-hüssigem Ammoniak, und Trocknen des Rückstandes bei + 115° aus-ihren. Das hinterbleibende, alle Salpetersäure der Lösung enthaltende ılz ist wasserfrei und enthält 67,5 p. C. Salpetersäure.

Zu §. 321. S. 270.

Nach Versuchen des Verfassers lässt sich die Salpetersäure sowohl im freien als gebundenen Zustande, im letzteren Falle unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, dadurch bestimmen, dass dieselbe mit einer ungewogenen überschüssigen Menge eines oxydfreien Eisenoxydulsalzes zusammengebracht und damit in einem Glaskolben oder einer Retorte ziemlich weit eingedampft wird. Um die Einwirkung der Luft möglichst abzuhalten, leitet man durch den Kolben einen Strom Kohlensäure oder wirft von Zeit zu Zeit etwas doppelt-kohlensaures Natron in die kochende Flüssigkeit. Wenn schliesslich ein in die Flüssigkeit getauchter Glasstab ein Tröpfchen ganz verdünnter Indigsolution nicht mehr entfärbt, verdünnt man mit Wasser und bestimmt das gebildete Eisenoxyd maassanalytisch nach §. 481, 3.



$$NO_5 + 6\,FeO, SO_3 + 3\,SO_3, HO = 3\,Fe_2O_3, 3\,SO_3 + NO_2 + 3\,HO.$$

Je 240 Gewichtstheile Eisenoxyd entsprechen demnach 54 Gewichtstheilen Salpetersäure, oder 101 Gewichtstheilen salpetersauren Kali's u. s. w., oder 100 Eisenoxyd 22,5 Salpetersäure.

Zu §. 358, 2.

Nach Plunkett ist das saure weinsteinsaure Natron ein viel empfindlicheres Reagens auf Kalisalze als freie Weinsteinsäure. Eine Lösung von 1,25 Th. schwefelsaurem Kali in 1000 Th. Wasser, die mit Weinsäure nicht mehr gefällt wird, soll durch obige Salzlösung nach gutem Umschütteln noch getrübt werden.

Zu §. 421.

Nach Th. Scheerer gibt die Trennung der Magnesia von Kalk durch oxalsaures Ammoniak keine genauen Resultate, wenn sehr kleine Mengen Kalkerde von überschüssiger Magnesia zu trennen sind, indem entweder die Kalkerde gar nicht, oder gemengt mit oxalsaurer Magnesia gefällt wird. In solchen Fällen ist es daher besser, beide Erden in schwefelsaure Salze zu verwandeln, diese in Wasser zu lösen und unter fortwährendem Umrühren vorsichtig so lange Alkohol zuzusetzen, bis eine schwache Trübung entsteht, die nicht beim Umrühren verschwindet. Stellt man die Flüssigkeit nun einige Stunden bei Seite, so scheidet sich aller Kalk als Gyps aus. Man filtrirt denselben ab und wäscht ihn mit Alkohol, dem das gleiche Volum Wasser zugesetzt wurde, aus. Im Falle man zu viel Alkohol zur Fällung verwendet hätte, scheidet sich auch etwas schwefelsaure Magnesia aus, die man leicht von dem körnig-krystallinischen schwefelsauren Kalk durch ihre nadelförmigen Kryställchen unterscheiden kann. Indem man nun aber den, durch Alkohol entstan-

lenen Niederschlag noch einmal in Wasser und Salzsäure löst und mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak versetzt, fällt jetzt der Kalk leicht und vollständig nieder, während die Magnesia gelöst bleibt.

Nach demselben Chemiker kann die Bestimmung der Magnesia neben den Alkalien sehr gut und schnell auf folgende Weise ausgeführt werden: Man bestimmt das Gesammtgewicht der Magnesia, des Kali's und Natrons am besten als neutrale schwefelsaure Salze, löst die geschmolzene Salzmasse in wenig Wasser und wiegt die erhaltene Lösung. Man giesst hierauf etwa die Hälfte der Lösung ab und bestimmt das Gewicht des einen Theiles, womit man natürlich auch das des anderen Theiles kennt. In dem einen Theile der Lösung bestimmt man nun auf gewöhnliche Weise die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak, und in dem anderen Theile das Kali als Kaliumplatinchlorid, wobei die Anwesenheit der Magnesia durchaus nicht störend wirkt. Berechnet man nun die gefundenen Mengen der Magnesia und des Kali's als schwefelsaure Salze, und zieht beide von dem ursprünglichen Gesammtgewicht ab, so ergibt die Differenz die Menge des schwefelsauren Natrons.

Würtz empfiehlt zur Trennung der Magnesia von den Alkalien, wenn dieselben sämmtlich als reine Chlormetalle sich in der Lösung befinden, das wiederholte Abdampfen der Lösung mit Salpetersäure, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr gelb färbt, und über dieselbe gehaltenes Lacmuspapier nicht mehr gebleicht wird, d. h. bis alles Chlor ausgetrieben ist. (Vergl. oben Zusatz zu §. 181, 5.) Die entstandenen Nitrate werden nun eingedampft und im Platintiegel unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, durch die Lösung ein Strom Kohlensäure geleitet, gekocht und filtrirt. Auf dem Filter bleibt alle Magnesia als kohlensaures Salz zurück, während die Alkalien im Filtrate enthalten sind. Letzteres wird mit Salzsäure eingedampft und geglüht, und die rückständigen Chlormetalle der Alkalien werden auf indirecte Art, durch Bestimmung der Chlormenge beider mit Silberlösung, ermittelt.

Zu §. 425.

Eine neutrale wasserfreie schwefelsaure Thonerde von der procentischen Zusammensetzung

$$\begin{array}{r} 70{,}07\ SO_3 \\ 29{,}93\ Al_2O_3 \\ \hline 100{,}00 \end{array}$$

und der Formel $Al_2O_3, 3\,SO_3$ erhielt Persoz, als eine in kaltem Wasser unlösliche weisse Masse, beim Behandeln von Alaun oder anderen Thonerde-Verbindungen mit überschüssiger heisser concentrirter Schwefelsäure. Erst beim Behandeln mit kochendem Wasser löst sich das Salz allmählig auf. Versetzt man die

Lösung mit schwachem Weingeist, so können Krystalle der wasserhaltigen Verbindung entstehen, während die concentrirte wässrige Lösung keine bildet. Da diese Verbindung durch Zusatz von schwefelsaurem Kali in Alaun umgewandelt wird, so schlägt Persoz vor, dieselbe, unter Gewinnung von Flussspathsäure als Nebenproduct, aus Kryolith zu bilden, und durch Zusatz von Kali- oder Ammoniak-Salzen in Alaun umzuwandeln.

Zu §. 450.

Nach den Beobachtungen v. Kobell's geben alle Mangan enthaltenden Mineralien beim Eindampfen mit Phosphorsäure bis zur Syrupconsistenz entweder schon für sich oder unter Zusatz von Salpetersäure eine tief violettrothe Lösung. Ohne Salpetersäurezusatz färben sich alle jene Manganverbindungen violett, die das Mangan als Oxyd oder Hyperoxyd neben so wenig Eisenoxydul enthalten, dass auch nach Ueberführung desselben in Eisenoxyd noch Manganoxyd überschüssig bleibt. Alle jene Mineralien, welche das Mangan entweder schon ursprünglich als Oxydul oder Schwefelmangan enthalten, oder so viel Eisenoxydul neben Manganoxyd, dass letzteres dadurch vollständig zu Oxydul reducirt werden kann, geben erst auf Zusatz von Salpetersäure violette Lösung. Am concentrirtesten wird die Lösung des sich hierbei bildenden phosphorsauren Manganoxyds, wenn Pyrolusitpulver in der angegebenen Weise mit Phosphorsäure bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft wird. Die so erhaltene Lösung mit der 6fachen Menge destillirten Wassers verdünnt, kann nach v. Kobell in derselben Weise wie die Chamäleonlösung zur Titrirung verwendet werden, indem man dieselbe vor dem Gebrauche mit einer Eisenchlorür- oder Eisenoxydulsalzlösung von bekanntem Gehalte prüft. Anderseits kann aber auch das Verhalten der Lösung zu Eisenoxydulsalz von bekanntem Gehalt dazu dienen, Manganoxyd und Manganhyperoxyd selbst zu bestimmen, indem man die aus 0,3—0,5 Grmm. der fein pulverisirten Probe durch Eindampfen mit concentrirter, überschüssiger Phosphorsäure erhaltene Lösung auf ihren Gehalt an phosphorsaurem Manganoxyd mit bekannter Eisenoxydulsalzlösung titrirt. 7 Gewichtstheile Eisen, oder 9 Gewichtstheile Eisenoxydul entsprechen 9,9 Gewichtstheilen Manganoxyd oder 10,9 Manganhyperoxyd.

Hat man es bei der Analyse mit Gemengen aus Manganhyperoxyd und Manganoxyd zu thun, wie dieses z. B. bei dem gewöhnlichen käuflichen Braunstein für technische Zwecke der Fall ist, so muss bei diesem Verfahren noch durch einen Glühversuch der Sauerstoffgehalt bestimmt oder nach Bestimmung des Mangangehaltes der Probe durch eine eigene, von Kobell mitgetheilte Berechnungsformel berechnet werden.

Zu §. 451 und §. 452.

Nach den Versuchen des Verfassers lässt sich das Manganoxydul-
xyd, Manganoxyd und Manganhyperoxyd oder deren Hydrate, wenn die-
elben im reinen, nicht gemischten Zustande zur Untersuchung vorliegen,
der aber der in allen diesen Verbindungen vorhandene, durch Säuren
ustreibbare active Sauerstoff, oder das ihm entsprechende Chloräquiva-
ent sehr gut mittelst unterschwefligsauren Natrons in folgender Weise
estimmen:

Die auf's Feinste pulverisirte künstliche, oder natürlich vor-
ommende Verbindung wird mit der 10—12fachen Menge Wassers, eini-
en Tropfen Salzsäure und etwa 20—30 Tropfen einer mässig concen-
rirten Jodkaliumlösung zusammengebracht. Die Flüssigkeit nimmt alsbald
ine tief gelbe Farbe an. Man lässt allmählig so viel unterschweflig-
aures Natron aus der Titrirröhre zufliessen, bis die gelbe Färbung bei
Imschütteln der Flüssigkeit verschwunden ist. Nach Verlauf einiger
ecunden schon beginnt von der als Pulver am Boden sitzenden Probe
ine gelbe Wolke aufzusteigen. Wenn dieselbe beim Umschütteln der
anzen Lösung die gelbe Färbung wieder mitgetheilt hat, lässt man neues
nterschwefligsaures Natron hinzu, bis zum Verschwinden der gelben
'arbe u. s. w. Wenn die gelbe Färbung nicht mehr eintreten will, wäh-
end doch noch braunes oder schwarzes Pulver der Probe ungelöst am
Boden sitzt, gibt man wieder etwas Salzsäure zu. In dieser Weise wird
ortgefahren, bis nach und nach fast alles Pulver gelöst ist. Erst jetzt
arf man die Auflösung, die übrigens schon in der Kälte ziemlich rasch
rfolgt, durch gelindes Erwärmen befördern. Wenn schliesslich auch
ach dem Erwärmen keine gelbe Färbung der Flüssigkeit nach $^{1}/_{4}$stün-
igem Stehen mehr eintritt, ist die Zersetzung vollendet und alles Man-
an als Oxydulsalz oder Chlorür in Lösung. Man notirt nun den Ver-
rauch an unterschwefligsaurem Natron entweder nach Milligrammen,
der, wenn man eine $^{1}/_{10}$ Aequiv.-Lösung desselben angewendet hat, nach
ubik-Centimetern. — 20 C.-C. oder 0,248 Grmm. des Salzes entspre-
hen 0,04357 Grmm. Manganhyperoxyd, oder 0,07914 Manganoxyd, oder
,11471 Manganoxyduloxyd, oder, im Falle das Mangan ursprünglich als
Oxydul vorhanden war und erst durch die Fällung als kohlensaures Salz
nd nachheriges Glühen zu Manganoxyduloxyd wurde, 0,03557 Mangan-
xydul, oder überhaupt 0,02757 Mangan.

Als Braunsteinprobe angewendet, entsprechen 20 C.-C. obiger Lösung
der 0,248 Grmm. des Salzes 0,008 Grmm. Sauerstoff oder 0,03546
Grmm. Chlor.

Zu §. 457.

Ein schwefelsaures Eisenoxydul von der Zusammensetzung $FeO, SO_3 + HO$, also mit 1 Aequiv. Halhydratwasser, erhält man nach den Versuchen des Verfassers, wenn eine concentrirte Auflösung von oxydfreiem Eisenvitriol in gereinigtes Schwefelsäurehydrat filtrirt wird. Der entstehende Niederschlag wird, nachdem man ihn über Asbest oder Glaspulver abfiltrirt hat, auf porösen Thonplatten längere Zeit liegen gelassen, bis er vollkommen trocken ist. Dieses Eisensalz erhält sich selbst beim Liegen an freier Luft, ohne sich im Mindesten zu oxydiren. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, löst sich dagegen leicht in säurehaltigem Wasser beim Erwärmen. Es eignet sich dieses Salz wegen seiner Reinheit namentlich zu allen jenen Processen, wo man Eisenoxydul durch andere Stoffe, wie Chlor, Chromsäure, Manganoxydul u. s. w., oxydiren und darauf sich gründende quantitative Bestimmungen ausführen will.

Zu §. 481, 3.

Da, um genaue Resultate zu erhalten, bei der Titrirung des Eisenoxyds mit unterschwefligsaurem Natron die Eisenlösung ziemlich neutral und wenigstens anfänglich kalt sein muss, indem im entgegengesetzten Falle leicht unterschweflige Säure in Schwefel und schweflige Säure zersetzt und letztere gasförmig verflüchtigt wird, so geht der Titrirungsprocess etwas langsam vor sich. Man kann dieses jedoch dadurch vermeiden und den ganzen Vorgang präciser und schneller erfolgen lassen, dass man die Eisenlösung fortwährend gelinde erwärmt und das unterschwefligsaure Natron nur in höchstens halben Cubik-Centimetern auf einmal zusetzt, oder dass man eine Lösung von Jodkalium in nahezu äquivalenter Menge zusetzt. Es entsteht Eisenjodid, was sehr rasch in freies Jod und Eisenjodür übergeht. Titrirt man nun so lange, schliesslich unter gelinder Erwärmung, mit unterschwefligsaurem Natron, bis die Reaction auf Rhodankalium kaum mehr bemerkbar und die Flüssigkeit fast farblos ist, so kann der ganze Vorgang binnen ¼ Stunde beendet sein. Bei Anwendung nicht zu concentrirter Lösungen von Eisenoxydsalz und bei nicht zu starkem Erwärmen fallen die Resultate sehr genau aus. Titrirt man bis zur völligen Entfärbung der Jodeisenlösung, so hat man auf je 0,080 Eisenoxyd oder auf je 20,5—20,7 C.-C. verbrauchter unterschwefligsaurer Natronlösung 0,5—0,7 C.-C. der $^1/_{10}$ Aeq. pro Liter enthaltenden Titrirflüssigkeit abzurechnen, indem in diesem Falle 0,012 bis 0,015 Grmm. des Salzes mehr verbraucht werden, als der Rechnung nach verbraucht werden sollten.

Diese Methode der Eisenbestimmung lässt sich auf mehrere andere

Bestimmungen übertragen, z. B. auf die Bestimmung der Chlorsäure, der Phosphorsäure, der Salpetersäure, der Manganoxyde u. s. w., wobei das S. 696 erwähnte weisse schwefelsaure Eisenoxydul mit 1 Aequiv. HO sehr zweckmässig angewendet werden kann. Kocht man z. B. Manganhyperoxyd oder Chlorsäure mit einer überschüssigen Menge dieses Salzes und freier Salzsäure, so wird eine diesen, Chlor entwickelnden Verbindungen entsprechende Menge des Eisenoxyduls zu Eisenchlorid, kann dann wie oben erwähnt bestimmt, und daraus die Menge des Manganhyperoxyds Manganoxyds, der Chlorsäure, des Chlorkalks, der Salpetersäure u. s. w. berechnet werden. Fällt man andererseits eine Phosphorsäure enthaltende Flüssigkeit in geeigneter Weise mit Eisenchlorid, filtrirt den, überschüssiges Eisenoxyd enthaltenden Niederschlag nach gutem Auswaschen, glüht und wiegt ihn, löst ihn dann in Salzsäure und titrirt das Eisenoxyd, so gibt die Gewichtsdifferenz die Menge der Phosphorsäure.

Zu §. 482.

Schulze empfiehlt zur Trennung der Phosphorsäure von dem Eisenoxyd und der Thonerde die Anwendung von überschüssigem Antimonsuperchlorid und Ammoniak in schwach salzsaurer Lösung, wodurch analog wie durch Molybdänsäure und Ammoniak alle Phosphorsäure als Niederschlag, im Verein mit Antimonsäure und Ammoniak, erhalten werde. Der nach 24stündigem Stehen erhaltene, gelblich-weisse, flockige Niederschlag, welcher neben Antimonsäure, Phosphorsäure und Ammoniak in der Regel auch noch etwas Eisenoxydhydrat und Thonerde enthält, wird mit kochender Natronlauge behandelt und, nachdem alles antimonsaure Natron herauskrystallisirt ist, filtrirt. Das alkalische Filtrat wird zuerst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak übersättigt, auf ein geringes Volumen eingedampft, abermals mit Ammoniak versetzt und filtrirt. Auf dem Filter bleibt etwas kieselsäurehaltige Thonerde mit wenig Phosphorsäure. Man löst in Salzsäure, verdampft zur Trockne, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab, und mischt dem Filtrat Weinsäure und überschüssiges Ammoniak zu. Indem man nun diese Flüssigkeit mit der übrigen, von dem Ammoniak-Niederschlage abfiltrirten und die Hauptmasse der Phosphorsäure enthaltenden mischt, und der ganzen Quantität Chlormagnesium und Salmiak zusetzt, erhält man alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Zu §. 594 und 595.

Eine, jedoch nach Versuchen des Verfassers nicht sehr zu empfehlende Methode der quantitativen Gewichtsbestimmung des Kupfers hat Pisani vorgeschlagen. Er will das Kupfer durch Jodkalium und schweflige Säure als Jodür fällen, abfiltriren und, bei 110—120° ge-

trocknet, wiegen. Allein da dasselbe in sauren Flüssigkeiten nicht ganz unlöslich ist, so können auf diesem Wege keine genauen Resultate erhalten werden.

Nach Löwe lässt sich Kupferoxyd von Eisenoxyd vollständig durch überschüssiges Ammoniak trennen, wenn das, im Ueberschuss des Ammoniaks unlöslich gebliebene, kupferoxydhaltige Eisenoxyd noch einmal in Salzsäure gelöst, und abermal mit Ammoniak im Ueberschuss präcipitirt wird.

Zu §. 653, c.

Die Trennung des Quecksilberoxyds vom Kupferoxyd mittelst Ameisensäure in salzsaurer oder selbst essigsaurer Lösung, welche v. Bonsdorf vorgeschlagen hatte, ist nach neueren Versuchen von H. Rose nicht sehr genau, und namentlich dann ganz zu verwerfen, wenn in der Lösung gleichzeitig noch andere Chlorverbindungen anwesend sind, indem diese die Reduction des Quecksilberchlorids ganz oder theilweise verhindern.

Dagegen gelingt die Trennung beider Metalle nach Versuchen des Verfassers sehr gut, wenn sie in salpetersaurer Lösung, die etwas freie Salpetersäure enthält, kalt mit unterschwefligsaurem Natron behandelt werden, wobei das Quecksilber allein als $2\,HgS + HgO, SO_3$ gefällt wird.

Zu §. 708.

Platinmohr lässt sich nach Angaben von C. Brunner d. Ä. auch durch fein zertheiltes metallisches Eisen gewinnen. Man bereitet dieses letztere durch gelindes Erhitzen von oxalsaurem Eisenoxyd in trocknem Wasserstoffgase. Das im Gasstrom erkaltete (manchmal pyrophorische) Eisen wird in Wasser geschüttet, darin durch gelindes Reiben zerdrückt, und hierauf einer, etwas überschüssige Salzsäure enthaltenden Platinchloridlösung portionenweise zugesetzt, bis diese nach dem Schütteln und Stehen gänzlich entfärbt ist. Der entstandene Platinmohr wird noch durch Auskochen mit Salpetersäure von Eisen und durch Waschen mit schwacher Kalilauge von Salpetersäure befreit.

Zu §. 782.

Löwenthal ist durch eine grosse Anzahl von Versuchen über die Ursachen der Unregelmässigkeiten bei der Titrirung des Zinns zu dem Resultate gelangt: dass der im Wasser gelöste Sauerstoff bei der Titrirung des Zinns mit Chamäleon oder mit chromsaurem Kali die Störungen veranlasst; dass die Zinnlösung diesen Sauerstoff nicht sogleich aufnimmt, wenn sie in angesäuertem Wasser gelöst wird, indem man noch nach einer halben Stunde alles Zinnoxydul als solches finde, dass

·r die Aneignung des Sauerstoffs sofort erfolge, wenn man eine, wenn
·h geringe Quantität Chamäleon oder chromsaures Kali zugesetzt habe,
l zwar um so schneller, je weniger freie Säure und je mehr Zinn
Lösung enthalte; dass die Zinnlösung während der Zeit des Titrirens
ht allen in Wasser gelösten Sauerstoff aufnehme, wenn sie sehr ver-
nnt ist, ebenso nicht, wenn sie stark sauer ist; dass endlich, wenn
n der Zinnlösung vor oder nach dem Mischen mit Wasser eine ge-
se Menge Eisenchlorid oder schwefelsaures Kupferoxyd zusetze, man
au titriren könne und der Einfluss der Verdünnung aufhöre.

Tabellarische Uebersicht

[V]erhaltens der gewöhnlichen, bei analytischen Untersuchungen vorkommenden Stoffe gegen Reagentien.

[Das] Zeichen 0 bedeutet, dass der betreffende Stoff mit dem an der [Spit]ze der Columne stehenden Reagens keine, oder keine charakteristische Reaction liefert. — = bedeutet dasselbe Verhalten wie in der darüberstehenden Reihe.

A.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit C… oder (…
1.	**Chlor.** Grüngelbes Gas.	Löslich.	0	Löslich u. zu ClO- oder ClO_5-Salz u. Cl-Metall werdend.	
2.	**Unterchlorigsaure Salze.** Farblos.	"	Starke Chlorentwicklung.	0	
3.	**Chlorsaure Salze.** Farblos.	"	Durch Säuren zersetzbar; HCl gibt beim Erwärmen Chlor; mit concentrirter SO_3 entsteht ClO_4 unter Detonation.	0	
4.	**Salzsäure.** Farblos.	"	Mit NO_5 gelbe Färbung, durch Bildung von Aq. regia.	Verbindung.	Nur in centrirt… sung w… stall. Nie…
5.	**Chlormetalle.** a) die meisten: (PbCl schwer löslich.)	"	"	0	
	b) Cu_2Cl, Hg_2Cl, PtCl, ferner die Oxychloride des Al, Fe, Bi, Sn, Sb.	Unlöslich.	Löslich in kochender HCl oder NO_5.	Sich zersetzend.	(
	c) AgCl.	Unlöslich.	Unlöslich.	Sich zersetzend.	(
6.	**Brom.** Rothbraune Flüssigkeit.	Wenig löslich.	Wenig löslich.	Löslich, unter Bildung von BrO_5-Salzen und Br-Metallen.	0
7.	**Brommetalle.** a) die meisten (PbBr wie PbCl).	Löslich.	Löslich und sich zersetzend.	0	0

lle.

…uren …d.	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
Säu- …er, in … Nie- …g.	0	Verflüchtigung.	Starker Geruch; Jodkalium-Stärkmehl wird blau gefärbt. Indigsolution wird entfärbt. — Ebenso wirkt Chlorwasser. Letzteres verliert sein Chlor beim Schütteln mit Hg, oder bei Zusatz von FeO, SO_3, SO_2 oder NaO, S_2O_2.
	0	Uebergang in ClO_5 Salze und Cl-Metalle.	Geruch nach Chlor; starke Bleichkraft für Indiglösung u. s. w. — Braune Niederschläge von Hyperoxyden in MnO- und PbO-Salzen. — Blaufärbung durch Jodkalium-Stärkmehl.
	0	Beim Schmelzen entweicht O und im Rückstande befindet sich Chlormetall. Bei Zusatz von Kohle energische Verbrennung derselben.	Mit SO_3 HO gemischt, entfärben die chlorsauren Salze beim Erwärmen die Indigsolution, namentlich wenn etwas NaO, SO_2 oder NaO, S_2O_2 zugesetzt wird; dasselbe geschieht auch auf Zusatz von HCl. — Mit KaJ und Amylon gemischt, wird auf Zusatz von SO_3, HO, oder HCl blaues Jodamylon gebildet, was durch Ueberschuss des ClO_5-Salzes wieder farblos wird.
NO_5 in Ak …gCl	0	Verflüchtigung.	Lacmus röthend. Aus CO_2-Salzen die CO_2 austreibend. Fe, Zk u. s. w. unter H-Entwicklung lösend. Aus JO_5-Salzen Jod frei machend, im Ueberschuss aber wieder lösend.
	0	Einige sind trocken bei erhöhter Temperatur flüchtig, z. B. HgCl. $SbCl_3$, $AsCl_3$, $AsCl_5$, $SbCl_5$, Fe_2Cl_3 u. s. w.	Sie geben mit MnO_2 und SO_3 erwärmt Chlor. Im trocknen Zustande mit KaO, 2 CrO_3 und SO_3, HO erwärmt braunrothe Dämpfe von CrO_2Cl.
	0	Beim Glühen grösstentheils sich zersetzend, namentlich bei Zusatz von Alkalien.	" " " "
	0	AgCl schmilzt zu Hornsilber.	Beim Schmelzen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien, mit Aetzkalk u. s. w. bildet das AgCl: metallisches Ag und Chloralkalimetall. Beim Kochen mit Fe und HCl entsteht FeCl und Ag. Beim Kochen mit KaO, HO entsteht KaCl und AgO, mit KaO, HO und Zucker entsteht ameisensaures Kali und Ag.
…äuren in Ak …eder-	0	Verflüchtigung in rothen Dämpfen.	Löslich in Aether mit gelber Farbe; Amylonkleister rothgelb färbend. Unangenehm riechend.
	0	0	Durch Einwirkung von Chlor, oder von NO_5 und Erwärmung wird Br frei, was sich wie oben gegen Aether und Kleister verhält. Auch durch MnO_2 und SO_3, HO wird freies Br entwickelt.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit Cl… oder C…
	b) Cu_2Br, Hg_2Br, PtBr, PaBr.	Unlöslich.	Löslich und sich zersetzend.	Sich zersetzend.	
	c) AgBr.	=	Unlöslich.	In Ak löslich.	
8.	**Jod.** Graue, fast metallglänzende Schuppen.	Wenig löslich.	Wenig löslich.	Löslich unter Bildung von JO_5-Salz und Jodmetall.	
9.	**Jodsäure und** a) die alkalischen Salze.	Löslich.	Löslich; mit HCl oder SO_2 wird Jod frei.	0	Mit BaCl… Lösung … in NO_5 … Nieder…
	b) die Verbindungen der JO_5 mit den alkal. Erden u. schweren Metalloxyden.	Un- oder schwerlöslich.	=	Sich zersetzend.	(…
10.	**Jodmetalle.** a) die meisten.	Löslich.	Löslich; durch NO_5 oder concentrirte SO_3, HO wird Jod frei.	0	0
	b) PbJ, Hg_2J, HgJ, AuJ, PtJ, PaJ, BiJ_3, Cu_2J, AgJ.	Schwer- oder unlöslich.	Schwer löslich. (AgJ unlöslich.)	Zersetzbar beim Kochen.	0
11.	**Fluorwasserstoffsäure.** Farblos.	Löslich.	Löslich.	Löslich und sich verbindend.	0
12.	**Fluormetalle.** a) die der Alkalien, ferner der meisten übrigen Metalle, mit Ausnahme:	=	=	0	Weisse N… schläge, v… nen der des… schwer. d… BaO leicht i… ren löslich…
	b) des Ca, Mg, Sr, Ba, Li, Zk, Cd, Pb, Cu, und mancher SiO_3-haltigen Verbindungen.	Unlöslich oder schwer löslich.	Grösstentheils schwer- oder unlöslich.	Beim Kochen zum Theil zersetzbar.	0

aurem ...d.	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
	0	0	Durch Einwirkung von Chlor, oder von NO_5 und Erwärmung wird Br frei, was sich wie oben gegen Aether und Kleister verhält. Auch durch MnO_2 und SO_3, HO wird freies Br entwickelt.
	0	Schmelzend.	Mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien geschmolzen, wird lösliches Bromalkali und Ag gebildet.
...rigen ...weis- ...s un- ...eder-	0	Verflüchtigung in violetten Dämpfen.	Jod ist leicht löslich in Weingeist oder Aether mit brauner, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol u. s. w. mit rother oder violetter Farbe. Es färbt Kleister tiefblau. Entfärbung, unter Bildung von HJ tritt ein durch SO_2, S_2O_2, AsO_3, SnCl u. s. w.
...stalli- NO_5 ...icher ...lag.	Weisser, in überschüssigem Fe_2Cl_3 löslicher Niederschlag.	Freie JO_5 zerfällt beim Glühen in Jod und O. JO_5-Salze in O und Jodmetalle, mit HS und Amylon sich blau färbend.	Sowohl die in Wasser löslichen als die in Säuren löslichen JO_5-Salze geben mit SO_2 oder S_2O_2 oder mit HS freies Jod (durch Amylon nachweisbar). Ein Ueberschuss dieser Reagentien löst das Jod unter Bildung farbloser HJ wieder auf. Aehnlich wirkt auch HCl.
	0	"	
...in Ak... NO_5 ...ieder-	Gelbe oder rothe Färbung durch Freiwerden von Jod; auf Amylon-Zusatz blau.	0	Die in Wasser löslichen Jodmetalle sind auch z. Th. in Alkohol löslich. Sie geben Niederschläge mit löslichen PbO-Salzen (gelb), mit PaCl (braun), mit einer Mischung aus CuO, SO_3 und FeO, SO_3 oder SO_2 oder S_2O_2 (schmutzig weiss), mit HgCl (scharlachroth). Freies Cl macht Jod frei.
	" (beim Erwärmen).	0	Auch die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Jods werden durch Cl zerlegt. Ferner durch Schmelzen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien.
	0	Flüchtig.	Stark ätzend; Glas und Porzellan angreifend; im concentrirten Zustande rauchend.
	0	0	Sowohl die löslichen als viele unlösliche Fluor-Verbindungen geben mit concentr. SO_3, HO im Platintiegel behandelt HFl, welche eine mit Wachs überzogene Glastafel an den radirten Stellen ätzt.
	0	0	Bei Anwesenheit von Kieselsäure entbindet die Schwefelsäure Kieselfluorgas, welches stark raucht, und an einem nassen Glase amorphe Kieselsäure abscheidet. Durch SO_3, HO nicht zerlegbare Fl-Verbindungen werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali zerlegt.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit C… oder (…
13.	**Cyanwasserstoffsäure** (Blausäure). Farblos.	Löslich.	Löslich.	Sich mit denselben verbindend.	
14.	**Cyanmetalle.** a) die der Alkalien, alkalischen Erden und des Hg; ferner viele Doppelverbindungen der Cyanalkalien und schweren Metalle.	Löslich.	Sich zersetzend.	0	
	b) die der übrigen Metalle.	Unlöslich.	Unlöslich in verdünnten Säuren; beim Erwärmen mit concentr. SO_3 z. Thl. HCy entwickelnd.	Beim Kochen zersetzen sie sich in Oxydhydrate und Cy-Alkalien.	
15.	**Ferrocyanmetalle.** a) die des Am, Ka, Na, Li, Ba, Sr, Ca.	Löslich.	Löslich.	0	(
	b) die der übrigen Metalle.	Unlöslich.	Grösstentheils unlöslich od. schwer löslich.	Durch Kochen mit Alkalien zersetzbar, wobei die Verbindungen des Cfy mit Pb, Zk und Sb sich lösen.	(
16.	**Ferridcyanmetalle.** a) die des Am, Ka, Na, Ca, Ba, Sr, Pb, Sb; ferner das Eisenferridcyanid, Quecksilberferridcyanid, Gold- und Zinnferridcyanid.	Löslich.	Löslich.	Zum Theil zersetzbar.	0
	b) das Zink- und Kadmiumferridcyanid und das Zinnferridcyanür.	Unlöslich.	In HCl löslich.	Zersetzbar.	0
	c) die Ferridcyanüre des Ni, Co, Mn, Cu, Bi, Ag, Fe und Hg.	Unlöslich.	Unlöslich.	„	0

rem	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
k u. her, NO_5 der-	0	Flüchtig.	Die freie Blausäure besitzt Geruch nach bittern Mandeln, ist leicht löslich in Weingeist und in Aether, farblos. Bei langer Aufbewahrung oft schwärzliche Flocken oder solchen Ueberzug des Glases ausscheidend. — Ein mit AmS, HS befeuchtetes Uhrglas über verdampfende CyH gelegt, nach 1/4 Stunde mit Eisenchlorid (1 Tropfen) und etwas Salzsäure begossen, zeigt eine intensiv blutrothe Färbung durch Entstehung von Rhodaneisen. — Mit KaO, HO und Eisenoxydulоxyd-Salzen gemischt, dann HCl im Ueberschuss zugesetzt, entsteht Berlinerblau. — Blausäure löst sowohl für sich als auf Zusatz von Kali HgO auf.
	Rothbrauner Niederschlag von Fe_2O_3, 3HO unter Freiwerden von HCy.	Durch Glühen bei Luftzutritt sich zersetzend.	Sehr viele Cy-Metalle sind in überschüssigem KaCy löslich; namentlich: MnCy, FeCy und Fe_2Cy_3 (schwer löslich), CoCy, NiCy, UrCy, ZkCy, CdCy, Cu_2Cy, AgCy, AuCy, PaCy, PtCy, IrCy. Einige derselben werden aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.
	0	"	Höhere Oxyde der Metalle machen aus KaCy meist HCy frei; ebenso Al_2O_3, Cr_2O_3, SbO_3, SnO_2 u. s. w., wobei nur die Oxydhydrate gefällt werden.
er-	Berlinerblau.	"	Die löslichen Ferrocyan-Verbindungen geben fast mit allen Metallsalzen Niederschläge, die z. Th. charakteristische Färbung zeigen.
	0	"	Die unlöslichen Ferrocyanmetalle werden, ausser durch Kochen mit Alkalien, auch durch Schmelzen mit 3 Th. schwefelsaurem und 1 Th. salpetersaurem Ak zersetzt. Dabei entweicht im letzteren Falle alles Cyan und es bleibt nur SO_3-Salz im Rückstand.
Nie-	Gelbbraune Färbung.	"	Beim Kochen mit Natronlauge werden diejenigen Ferridcyanmetalle, deren Metalle in Wasser u. Natronlauge unlösliche Oxydhydrate oder Oxyde bilden, in der Art zersetzt, dass diese letzteren sich abscheiden, während Ferridcyanalkali oft gemischt mit Ferrocyanalkali sich löst.
	0	"	Beim Schmelzen mit 3 Th. schwefelsaurem und 1 Th. salpetersaurem Ammoniak tritt dieselbe Zersetzung wie bei den Ferrocyanmetallen ein. Im Rückstand ist nämlich nur schwefelsaures Metalloxyd vorhanden.
	0	"	

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit Cl… oder C…
17.	**Schwefel.** Gelb, oder als Lac sulfuris schmutzig weiss.	Unlöslich.	Nur in kochender NO_5 oder in Aq. reg. langsam sich lösend.	Beim Kochen mit rothbrauner Farbe löslich.	
18.	**Schwefelsäure.** Farblos.	Löslich.	Löslich.	Löslich und sich mit denselben verbindend.	Weisse… schläge, schwer- lös…
19.	**Schwefelsaure Salze.** a) Fast alle.	Löslich.	0	0	In BaCl u… Umständ… ser, in S… löslicher… sch… In CaCl… concentr… sungen w… HCl lösli… dersc…
	b) CaO, SO_3; ferner die basischen SO_3-Salze des Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, BiO_3, HgO, und SbO_3.	Schwerlöslich	Löslich.	Zersetzbar.	0
	c) BaO,SO_3, SrO,SO_3 und PbO, SO_3.	Unlöslich.	Sehr schwer löslich oder unlöslich.	Durch kochende concentr. Lösungen von kaust. od. kohlensauren Alkalien zersetzbar.	0
20.	**Schweflige Säure.** Farbloses Gas.	Löslich.	Löslich.	Sich damit verbindend zu löslichen Salzen.	Lösli…
21.	**Schwefligsaure Salze.** a) die der Alkalien und der MgO.	„	„ und zersetzbar.	0	Concentr. … von CaCl o… BaCl gibt … Fällung. … löslic…
	b) die übrigen.	Unlöslich.	Zersetzbar.	Zersetzbar.	0
22.	**Unterschwefligsaure Salze.** a) die meisten.	Löslich.	Unter Ausscheidung von S und Entwicklung von SO_2 zersetzbar.	0	Mit BaCl w… krystall. N… schlag…

ıurem d.	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
	0	Schmelzbar und brennbar; Bildung von SO_2 oder in geschlossener Röhre gelber Sublimat von S.	Löslich in Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Ak.
AgO, kry- Nie- g.	0	Flüchtig, unter starker Dampfbildung.	Im concentrirten Zustande verkohlend auf organische Stoffe, z. B. Zucker oder Papier, wirkend. Beim Mischen mit Wasser sich erhitzend. Mit Cu oder Hg gekocht SO_2 entwickelnd. — Im verdünnten Zustand Laemus röthend, aus SO_2-Salzen unter Brausen die CO_2 austreibend u. s. w.
	0 0 0	Beim Glühen mit Kohle, oder beim Schmelzen mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohr geben alle schwefelsauren Salze Schwefelmetalle; im letzteren Falle entwickelt sich auf Zusatz von HCl Schwefelwasserstoff. Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien entstehen lösliche SO_3-Alkalien und unlösliche CO_2-Salze, oder reines Metalloxyd.	Die schwefelsauren Salze sind sämmtlich in Alkohol unlöslich, und es können daher selbst Ak, KaO und NaO durch SO_3 gefällt werden, wenn sie sich in alkoholischer Lösung befinden. — In wässriger Lösung geben die schwefelsauren Salze mit löslichen PbO-Salzen Niederschläge von PbO, SO_3.
niger ıg.	Reduction zu Eisenchlorür.	Flüchtig.	Gasförmige oder wässrige SO_2 kann sehr empfindlich nachgewiesen werden durch ein mit Eisenchlorid und Ferridcyankalium-Lösung getränktes Papier. Dasselbe färbt sich augenblicklich blau. Ferner durch Jodsäure + Amylon, welche ebenfalls blaue Färbung geben. (Beide Reactionen erfolgen aber auch durch HS und letztere auch durch wenig HCl.) Wässrige SO_2 entwickelt mit Zk + HCl Schwefelwasserstoff. Die SO_2-Salze gehen sowohl durch Einfluss der Luft, als auch durch Cl, NO_5 u. s. w., in SO_3-Salze über.
	Erst rothe Färbung, dann Reduction zu farblosem FeCl. 0	Beim Glühen sich zersetzend. "	
ı Er- r bei reier ı der und warz. eder-	Intensiv violette Färbung, dann unter Bildung von FeCl Entfärbung.	"	Die löslichen S_2O_2-Salze geben mit PbO-Salzen weisse, mit HgO-Salzen gelbe, bei Ueberschuss des S_2O_2-Salzes schwarze, mit SbO_3-Salzen beim Kochen rothe Niederschläge. Sie zersetzen freies Jod unter Bildung von HJ und S_4O_5-Salz. Sie reduciren CrO_3 zu Cr_2O_3, Mn_2O_7 zu MnO u. s. w.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit Ch… oder Cl…
	b) die Salze des BaO, PbO, AgO,	Schwerlöslich.	Unter Ausscheidung von S und Entwicklung von SO_2 zersetzbar. (AgO, S_2O_2 wird zu AgS und SO_3).	Zersetzend.	
23.	**Schwefelwasserstoff.** Farbloses Gas.	Löslich.	Wenig löslich.	Löslich unter Bildung von S-Metall.	
24.	**Schwefelmetalle:** a) des Ka, Na, Am, Ca, Ba, Sr, Mg; dann die Schwefelsalze, aus KaS, NaS, AmS u. s. w. und den S-Metallen der VI. u. VII. Gruppe der Metalle bestehend;	Löslich.	Zersetzbar unter Entwicklung von HS und Fällung von S oder S-Metall.	0	0
	b) des Mn, Fe, Co, Ni, Ur, Zk.;	Unlöslich.	In verdünnten Säuren theils leicht, theils schwer löslich.	Unlöslich.	0
	c) des Cd, Bi, Cu, Pb, Hg, Ag, Pa u. s. w.;	Unlöslich.	In verdünnten Säuren kaum löslich, in kochender NO_5 mit Ausnahme des HgS) löslich. (HgS ist nur in Aq. reg. löslich.)	Unlöslich.	0
	d) des Pt, Ir, Au, Sn, Sb, Mo, Wo, Va; ferner das AsS_3, TeS_2 und SeS_2.	Unlöslich.	Durch kochende NO_5 zersetzbar (SnS und SnS_2, ferner SbS_3 auch in kochender HCl löslich).	Löslich, namentlich bei Zusatz von S.	0
25.	**Phosphor.** Blassgelb.	In geringer Menge löslich.	Wenig löslich. Durch kochende NO_5 oder Aq. reg. sich oxydirend und als PO_5 lösend.	Beim Kochen unter Entwicklung von PH_3 löslich.	0
26.	**Phosphorige Säure.** Farblos.	Löslich.	Löslich; durch NO_5 oder Aq. reg. in PO_5 übergehend.	Verbindet sich mit denselben zu löslichen Salzen.	0

aurem ·d.	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
	0	Beim Glühen sich zersetzend.	Die in Wasser schwer löslichen Salze des BaO, PbO und AgO lösen sich in überschüssigen S_2O_2-Salzen der Alkalien. S_2O_2-Alkalien lösen auch weisses AgCl, AgJ, (PbO, SO_3) u. s. w. auf.
·, in ·NO_5 ieder- AgS.	Abscheidung von weissem S unter Bildung von FeCl.	Flüchtig.	Geruch nach faulen Eiern; Schwärzung von Bleisalzen, sowohl in neutraler als saurer und alkal. Lösung. Ein mit Nitroprussidnatrium und etwas freiem Alkali benetzter Papierstreifen wird schön violett. Ein mit JO_5 und Amylon, oder mit Ferridcyankalium und Fe_2Cl_3-Lösung befeuchteter Papierstreifen färbt sich tief blau.
	Schwarzer, in verdünnten Säuren löslicher Niederschlag von FeS.	Schmelzbar.	Die löslichen S-Metalle geben mit Bleisalzen, mit Nitroprussidnatrium, JO_5 und Eisenferridcyanid-Lösung dieselben Erscheinungen wie HS. Die Schwefelsalze der VI. und VII. Gruppe geben mit Säuren Niederschläge von S-Metallen; die reinen Schwefelmetalle des Ka, Na u. s. w. von S, im Falle sie als Mehrfach-S-Metalle anwesend sind. Alle S-Metalle geben mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen zusammengeschmolzen oder verpufft: schwefelsaure Salze. Mit Soda und Kohle geschmolzen geben sie Hepar, d. h. eine mit Salzsäure HS entwickelnde, mit Wasser befeuchtet blankes Silber schwärzende, geschmolzene Masse, die Nitroprussidnatriumlösung intensiv violett färbt.
	0	Beim Rösten an der Luft sich oxydirend.	
	0	Beim Erhitzen an der Luft sich oxydirend, SO_2 entwickelnd. AgS wird zu Ag. HgS verflüchtigt sich.	
	0	Beim Rösten S verlierend; AsS_3, SeS_2 und TeS_2 beim Glühen flüchtig.	
·on Ag g von PO_5.	0	Flüchtig; im festen Zustande bei Zutritt der Luft sich leicht entzündend und mit heller Flamme verbrennend.	Der Phosphor löst sich in geringer Menge in Aether, in fetten und ätherischen Oelen; reichlich in Schwefelkohlenstoff. Kommt der Dampf des Phosphors oder der PO_3 mit AgO, NO_5 zusammen, so schwärzt sich das Silber (Streifen Papier damit befeuchtet). Der P raucht an der Luft und sein Dampf leuchtet im Dunkeln.
und g des s un- g von	0	Nicht destillirbar; bei starker Concentration sich zersetzend in PO_5 und PH_3.	Die phosphorige Säure gibt bei Anwesenheit von Salmiak mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak keine Fällung; dadurch unterscheidet sie sich wesentlich von der PO_5; sie reducirt ferner Ag-, Hg- Au-Salze; sie entfärbt Jodamylon durch Bildung von HJ und PO_5. Mit Zk und SO_3, HO bildet sie PH_3.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit Cl… oder C…
27.	**Dreibasische Phosphorsäure.** Farblos.	Löslich, sauer reagirend	Löslich.	Sich damit verbindend zu löslichen Salzen.	
28.	**Dreibasisch phosphorsaure Salze.**				
	a) die der Alkalien, sowohl mit 3 als 2 Aequiv. metallischer Basis. (Normale und ²/₃-normale Salze.)	Löslich (alkalisch reagirend).	„	0	Weisse, … säure, H… lösliche… schl…
	b) die der Alkalien mit 1 Aequiv. metallischer Basis u. 2 Aeq. basischem Wasser. (MO, $2\,HO$, PO_5) (¹/₃-normale Salze).	„ (sauer reagirend).	„	Durch Alkalien zu normalen Salzen werdend.	Keine …
	c) die der alkalischen Erden mit 3 Aeq. metallischer Basis.	Unlöslich.	Löslich, selbst in Essigsäure.	0	0
	d) die der alkalischen Erden mit 2 Aeq. metallischer Basis und 1 Aeq. HO.	Schwerlöslich.	„	Umwandlung in Salze mit 3 Aeq. metallischer Basis.	0
	e) die der alkalischen Erden mit 1 Aeq. metallischer Basis und 2 Aeq. HO.	Leicht löslich, sauer reagirend.	„	„ und in Folge dessen Fällung.	0
	f) die phosphorsauren Salze des Al_2O_3, ZkO, Cr_2O_3.	Unlöslich.	Leicht löslich, selbst in Essigsäure.	Löslich in $KaO.HO$ oder NaO, HO.	0
	g) die phosphorsauren Salze des NiO, CdO, ZkO, AgO, CuO.	„	„	Löslich in Ammoniak.	Die ammon… sche Lösun… Niedersch…
	h) die phosphorsauren Salze des MnO, FeO, HgO, CoO.	„		Unlöslich in KaO, NaO und Ak.	0
	i) die phosphorsauren Salze des Fe_2O_3, Ur_2O_3, PbO, Hg_2O und BiO_3.	Unlöslich.	Löslich in NO_5, unlöslich in Essigsäure.	Wirken zersetzend (das phosphorsaure Bleioxyd löst sich).	0
29.	**Zweibasisch phosphorsaure Salze oder pyrophosphorsaure Salze.**				
	a) die der Alkalien.	Löslich.	Löslich; durch Digestion mit Säuren werden sie zu sauren 3basisch-phosphorsauren Salzen.	0	Weisse, in Sa… lösliche Nie… schläge.
	b) die übrigen.	Unlöslich.	„	Wirken zersetzend.	0

…em	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
	Nach Zusatz von essigsaurem Natron einen weissgelben Niederschlag.	Nicht flüchtig.	Die Nichtflüchtigkeit der PO_5 unterscheidet dieselbe wesentlich von anderen freien, leicht löslichen Mineralsäuren. Selbst nach dem Glühen reagirt der befeuchtete Rückstand noch stark sauer. Freie PO_5 gibt mit PbO A einen weissen Niederschlag, löslich in NO_5.
…sig- …lös- -	Weissgelbe, in HCl und NO_5 lösliche, in Essigsäure unlösliche Niederschläge.	Die mit 2 Aequiv. metallischer Basis werden beim Glühen zu pyrophosphorsauren Salzen.	Die löslichen phosphorsauren Salze geben Niederschläge mit essigsaurem Bleioxyd (weiss, in Essigsäure fast unlöslich), mit schwefelsaurer Magnesia, Ammoniak und Salmiak (krystallinisch, weiss, in allen Säuren löslich), mit molybdänsaurem Ammoniak in saurer Lösung (gelb, in Säuren selbst beim Kochen, fast unlöslich).
…ie …g.	"	Werden beim Glühen zu metaphosphorsauren Salzen.	" " " "
	Die essigsaure Lösung gibt mit Fe_2Cl_3 einen gelbweissen Niederschlag.	0	
…äl- …in	"	Werden beim Glühen zu pyrophosphorsauren Salzen.	Beim Kochen der wässrigen Lösungen der $^2/_3$-normalen phosphorsauren alkalischen Erd-Salze tritt eiweissähnliche Gerinnung in Flocken ein, die von einer Spaltung derselben in unlösliche normale und lösliche drittelnormale Salze bedingt ist.
…g.	"	Werden zu metaphosphorsauren Salzen.	
	"	0	Die phosphorsauren Salze der alkalischen Erden und noch mehr die der schweren Metallsalze werden beim Kochen mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien theilweise oder ganz zersetzt, so dass Phosphorsäure in Folge dessen im Filtrate nachweisbar wird, während die in kohlensauren oder ätzenden Alkalien unlöslichen Metalloxyde auf dem Filter bleiben.
	"	0	
	"	0	
	0	0	
…er, …ier .	Gelbweisser, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag.	Die normalen erleiden beim Glühen keine Veränderung. Die sauren werden zu metaphosphorsauren Salzen.	Die freie Pyrophosphorsäure fällt Chlorcalcium oder Chlorbaryum nicht, wohl aber das salpetersaure Silberoxyd (weiss) und das essigsaure Bleioxyd. — Eiweiss wird dadurch nicht gefällt. Beim Kochen geht die wässrige Lösung der Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche 3-basische Säure über.
	0	0	Das pyrophosphorsaure Silberoxyd ist in pyrophosphorsaurem Natron unlöslich.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit (oder (
30.	**Einbasisch phosphorsaure Salze oder metaphosphorsaure Salze.** MO, PO_5.				
	a) die der Alkalien.	Löslich.	0	0	Weisse schwe Niede
	b) die übrigen.	Unlöslich.	Langsam löslich u. beim Digeriren mit Säuren zu 3-bas. sauren Salzen werdend	Wirken zersetzend.	
31.	**Arsenik.** Bleigrau, metallglänzend.	In lufthaltigem Wasser sich in geringer Menge lösend.	Unlöslich in HCl u. verdünnter SO_3. Löslich beim Kochen in NO_5 und Aqua regia.	Unlöslich in verdünnten Alkalien in der Kälte. Löslich unter H-Entwicklung beim Kochen oder Schmelzen mit concentrirten Alkalien.	
32.	**Arsenige Säure.** Weiss.	Schwer löslich.	Schwer löslich in HCl, SO_3 u. s. w., leichter löslich in kochender NO_5.	Leicht löslich.	In Kal oder Ba weisse schl
33.	**Arsensäure.** $AsO_5 = 115$.	Leicht löslich.	Leicht löslich.	Sich zu löslichen Salzen verbindend.	
34.	**Arsensaure Salze.**				
	a) die der Alkalien.	Löslich.	0	0	In concen Lösungen Niedersch
	b) die übrigen AsO_5-Salze verhalten sich ganz entsprechend wie die analogen phosphorsauren Salze.	Unlöslich.	Löslich, theils in Essigsäure, theils in HCl oder NO_5.	Einige löslich in Kali, andere in Ammoniak, die Mehrzahl unlöslich.	0
35.	**Kohle.**	Unlöslich.	Unlöslich.	Unlöslich	0

…em	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
…ren …üs- …ios- …ron …er-	Weisser, in Säuren schwer löslicher Niederschlag. 0	0 0	Die freie Metaphosphorsäure fällt Chlorcalcium, Chlorbaryum, salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd weiss. In Eiweisslösung bewirkt sie Fällung. Sie geht bei längerem Stehen in wässriger Lösung oder, noch schneller beim Kochen, in gewöhnliche Phosphorsäure über.
	0	Ohne zu schmelzen verdampft es mit Knoblauchgeruch und sublimirt in der Röhre. Bei Luftzutritt verbrennt es mit bläulicher Flamme.	Frisch krystallisirt, oder auf dem Bruche glänzend, zinnweiss. Spröde. An der Luft grauschwarz und matt werdend. Die As-Flecken lösen sich in NO_5, in NaO, ClO; die NO_5-Lösung der As-Flecken gibt mit AgO, NO_5 + Ak gelbe oder braunrothe Fällung.
…von …ber, …ber- …lös- …r-	0	Flüchtig, sublimirbar, in weissen, glänzenden Oktaedern. Der Dampf ist geruchlos	Mit Kohle erhitzt Knoblauchgeruch u. Sublimat von glänzendem As. In wässriger Lösung grüne Fällung durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. In salzsaurer Lösung gelbe Fällung durch HS, löslich in AmS, in Ak u. in kohlensaurem Ak. Mit Zk und SO_3, HO entwickelt sich Arsenwasserstoff. Vergl. S. 219.
…ion …un- …und …rem …Nie-	Bei Zusatz von essigsaurem Natron weisser, in HCl löslicher Niederschlag.	Nicht flüchtig. Beim Glühen in O und AsO_3 zerfallend.	Mit MgO, SO_3 + Ak: weisser, krystallinischer, in Säuren löslicher Niederschlag. Mit HS erst nach längerer Einwirkung oder Kochen gelber Niederschlag. Mit KaJ + Amylon schwach blaue oder violette Färbung. Mit PbO, $\bar{A}$ weisser, in $\bar{A}$ sehr schwer löslicher Niederschlag. Mit Zk + SO_3, HO Bildung von AsH_3. NaO, S_2O_2 gibt beim Kochen gelbes AsS_3.
…ch- …und …her ….	Weisser, in $\bar{A}$ unlöslicher, in HCl löslicher Niederschlag. 0	0 0	Schwefelsaure Magnesia gibt nur mit concentrirten Lösungen der arsensauren Alkalien weisse krystallinische Niederschläge. Dagegen noch bei stark verdünnten Lösungen, wenn Ak hinzugefügt wird (2 MgO, NH_4O, AsO_5). Essigsaures Bleioxyd erzeugt noch in stark verdünnten Lösungen einen weissen, in Essigsäure wenig löslichen Niederschlag. Nach Zusatz von Säuren verhalten sich sowohl die löslichen, als in Wasser unlöslichen AsO_5-Salze gegen HS oder KaJ + Amylon oder NaO, S_2O_2, wie die freie AsO_5. Sämmtliche Arsen-Verbindungen geben mit Cyankalium und Soda in der Glasröhre geglüht reducirtes Arsen als metallisch glänzenden Spiegel.
	0	Unter Glimmen langsam verbrennend; meist etwas Asche hinterlassend.	Die Unterschiede im Verhalten der einzelnen Kohlearten siehe S. 225 und 226.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit C… oder …
36.	**Kohlensäure.** Farbloses Gas.	Löslich.	Wenig löslich.	Rasche Absorption und Verbindung	
37.	**Kohlensaure Salze:** a) die der Alkalien.	Löslich.	Unter Aufbrausen die CO_2 verlierend.	0	Weisse… unter B… zersetz… ders…
	b) die sauren Salze der alkalischen Erden, des Al_2O_3, des MnO, FeO, NiO, CoO, ZkO, CdO, CuO, PbO u. d. HgO.	Schwer löslich.	=	Zersetzbar.	
	c) die neutralen Salze sämmtlicher Metalloxyde mit Ausnahme der Alkalien.	Unlöslich.	=	0	(
38*.	**Kleesäure oder Oxalsäure.** Ō. Farblos.	Löslich.	Löslich.	Sich damit verbindend zu löslichen Salzen.	Mit Chl… weisser … schlag, … auf Zusatz … moniak … in HCl lös… unlöslic…
39.	**Kleesaure Salze:** a) die der Alkalien, der Al_2O_3, die meisten sauren Salze und sehr viele Doppelsalze der schweren Metalloxyde.	Löslich.	Löslich.	Theils ohne Einwirkung, theils zersetzbar.	=
	b) die neutralen Salze der alkalischen Erden und der meisten schweren Metalloxyde.	Unlöslich oder schwerlöslich.	Löslich.	Durch concentrirte Alkalien beim Kochen zersetzbar.	0
40*.	**Weinsäure.** T̄ Acidum tartaricum. Farblos.	Löslich.	Löslich.	Mit KaO, HO Niederschlag, der sich in überschüssigem KaO, HO, oder in NaO, HO, oder in Ak löst.	0

*) Die 3 mit * bezeichneten, der organischen Chemie angehörenden Säuren sind hier d… sind, und deren Verhalten daher hier zu berücksichtigen ist.

aurem ·d.	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
	0	Aus wässrigen Lösungen beim Erhitzen in Gasbläschen austretend.	Absorption durch Kalk- oder Barytwasser und in Folge dessen weisse Trübungen oder Niederschläge; ebenso durch Mischungen von CaCl oder BaCl und Ak. Wässrige Lösungen reagiren vorübergehend sauer, verlieren aber diese Eigenschaft beim Erwärmen.
eder-	Rothbrauner Niederschlag.	0	Die kohlensauren Alkalien sind in Alkohol unlöslich. Sie reagiren alkalisch und geben mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.
	0	Beim Erhitzen in einfache CO_2-Salze übergehend und dabei unlöslich werdend.	Manche natürlich vorkommende CO_2-Salze, z. B. Dolomit, Magnesit, Spatheisenstein, werden erst beim Erwärmen mit HCl zersetzt.
	0	Beim Glühen verlieren mit Ausnahme der alkalischen Erden alle die Kohlensäure.	
NO_5 ·eder-	0	Unter starkem Rauchen theils sublimirend, theils als CO_2 und CO sich vergasend.	In Alkohol löslich. Mit concentrirter SO_3 erwärmt, zersetzt sie sich gleich ihren Salzen in CO_2 und CO; mit $MnO_2 + SO_3$, mit Mn_2O_7, KaO, mit CrO_3 u. s. w. geht sie in CO_2 über.
	0	Beim Glühen kaum sich schwärzend, und CO_2-Salze od. reine Metalloxyde oder Metall hinterlassend.	Sämmtliche oxalsaure Salze geben mit concentrirter SO_3, HO gekocht CO_2 und CO, wovon letzteres brennbar ist. Sie geben mit SO_3, HO und etwas pulverisirtem Braunstein lebhafte Kohlensäure-Entwicklung.
	0	"	" " " "
	0	Schmelzbar, bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruches verkohlend	In Alkohol löslich. Mit Kalisalzen weisse krystallinische Niederschläge gebend. Mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt: weisser, in Salmiak löslicher Niederschlag. Mit PbO A: weisser, in NO_5 löslicher Niederschlag.

worden, weil sie auch bei den gewöhnlichen anorganischen Analysen sehr häufig anwesend

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit Cl… oder C…
41.	**Weinsaure Salze.** a) die der Alkalien, des Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 und Ur_2O_3, sowie mehrere Doppelsalze.	Löslich.	Löslich.	Löslich und Doppelsalze bildend, aus denen die betreffenden Basen durch Alkalien nicht gefällt werden	Weisse … nische … schläge … miak
	b) die übrigen Salze, und das saure weinsaure Kali.	Schwer löslich oder unlöslich.	„	Zersetzbar und meistens löslich.	
42*.	**Essigsäure:** Ā farblos.	Löslich.	Löslich.	Löslich.	
43.	**Essigsaure Salze:** a) die meisten derselben	Löslich.	Zersetzbar.	Löslich oder zersetzbar.	(
	b) die basisch. Salze des Al_2O_3, Fe_2O_3, Ur_2O_3, CuO, BiO_3, das 6fach bas. Salz des PbO, die neutralen Salze des Hg_2O und AgO.	Unlöslich oder schwer löslich.	„	Zersetzbar.	0
44.	**Borsäure.** Farblos.	Löslich.	Löslich.	Löslich und sich verbindend.	0
45.	**Borsaure Salze:** a) die der Alkalien.	Leicht löslich.	Zersetzbar, in concentrirten Lösungen krystallisirtes Borsäurehydrat liefernd.	0	In concen… sungen w… Säuren … Niedersc…
	b) die übrigen	Schwer löslich oder unlöslich.	„	0	0
46.	**Kieselsäure:** a) amorphe	Unlöslich (als Hydrat in sehr geringer Menge löslich).	Mit Ausnahme der HFl in Säuren unlöslich (als Hydrat im Moment der Abscheidung bei viel Wasser in HCl löslich).	Beim Kochen löslich.	0

...uren ...d.	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
NO_5 lösli- ...hlag.	0 0	= =	Viele weinsaure Salze, selbst solche, die in Wasser für sich nicht löslich sind, lösen sich in kaustischen Alkalien leicht auf. Durch die Anwesenheit von Weinsäure oder deren alkalischen Salzen wird die Fällung vieler Metallsalze durch Alkalien, nicht aber durch HS oder AmS verhütet.
	0	Flüchtig und destillirbar.	Das reine Hydrat ist krystallinisch-blättrig, bei + 17° C. schmelzend. In Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Stechend saurer Geruch, Lacmus vorübergehend röthend.
...ppige ...lden- ...asser ...licher ...ag.	Bei Abwesenheit freier Mineralsäuren: intensiv rothe Färbung beim Kochen unter Abscheidung von basischem Salz zersetzbar. 0	Beim Glühen sich zersetzend und entweder kohlensaure Salze oder freies Metalloxyd oder Metall hinterlassend. =	Die in Wasser löslichen essigsauren Salze sind meistens auch in Weingeist löslich. Sie geben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen schuppigen Niederschlag, der in überschüssigem Quecksilbersalz löslich ist, und beim Kochen unter Ausscheidung von metallischem Hg sich zersetzt. — Mit concentr. SO_3, HO erwärmt, entwickeln sich die stechend sauer riechenden Dämpfe der Essigsäure. Mit concentr. SO_3, HO und Alkohol gekocht, entwickelt sich der charakteristisch riechende Essigäther.
	0	Feuerbeständig schmelzbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig.	Weisse schuppige Blättchen, oder geschmolzene glasartige Masse. In Weingeist löslich, der Flamme desselben eine grüne Färbung ertheilend. Lacmus röthend und Curcuma-Papier bräunend. Letztere Reaction tritt auch bei Anwesenheit von HCl, namentlich beim Trocknen, ein.
...rirten ...isser ...elber ...; mit ...nten Nie- ...AgO. ... lös-	Gelblicher in Säuren löslicher Niederschlag. 0	Schmelzbar. = zum Theil mit charakteristischer Färbung der geschmolzenen Masse.	Die borsauren Salze zeigen mit Alkohol und Schwefelsäure eine charakteristische grüne Färbung der Alkoholflamme, die namentlich dann deutlich auftritt, wenn man die Flamme löscht und dann wieder anzündet. Ferner geben sie mit Salzsäure zerlegt braune Färbung des Curcuma-Papiers.
	0	Nur im Knallgasgebläse schmelzbar.	Mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien geschmolzen, wird die SiO_3 entweder zu einer wasserklaren oder undurchsichtigen Masse. Im letzteren Falle ist sie als kieselsaures Alkali in Wasser löslich und durch Säuren zersetzbar. Mit CaFl + SO_3, HO erwärmt, entwickelt sich Kieselfluorgas. (Vergl. No. 12.)

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Säuren.	Mit Alkalien.	Mit Ch… oder C…
	b) krystallinische	Unlöslich.	Unlöslich.	Fast unlöslich.	
47.	**Kieselsaure Salze:** a) die mit alkalischer Basis, bei vorwaltendem Alkali	Löslich.	Zersetzbar	Löslich.	Gallerta… ders…
	b) die übrigen	Unlöslich.	Theils zersetzbar, wie z. B. die wasserhaltigen natürlich vorkommenden Silicate; theils unzersetzbar, wie die wasserfreien Silicate.	Zum Theil beim Kochen mit concentr. Alkalien zersetzbar; alle aber beim Schmelzen mit überschüssigen kaustischen oder kohlensauren Alkalien.	(
48.	**Salpetersäure.** Farblos.	Löslich.	Löslich; mit HCl, HJ, HBr, SO_2, S_2O_2, PO_3, AsO_3 u. s. w. zersetzbar.	Sich zu löslichen Verbindungen vereinigend.	In ganz … Lösungen … BaCl k… Nieders…
49.	**Salpetersaure Salze.** a) Die meisten	Löslich.	Zersetzbar.	0 oder zersetzbar.	0
	b) die basischen Salze des Al_2O_3, Fe_2O_3, Ur_2O_3, BiO_3, Hg_2O, HgO, CuO, PbO, und die seltner vorkommenden basischen Salze des ZkO, NiO, und CoO.	Unlöslich.	Unter Uebergang in neutrale Salze oder unter Zersetzung löslich.	Entziehen den basischen Salzen die Salpetersäure beim Kochen vollständig.	0
50.	**Salpetrigsaure Salze.** a) Fast alle	Leicht löslich.	Zersetzbar.	0	0
	b) die Salze des PbO, AgO, dann das basische Hg_2O-Salz und das salpetersaure Kobaltoxydul-Kali.	Schwerlöslich.	"	Zersetzbar.	0

…rem .	Mit Eisenchlorid.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
	0	:	„ „ „ „
ler Nie-	Braungelber Niederschlag.	Schmelzbar.	Um die Kieselsäure nachzuweisen und abzuscheiden, muss man die betreffenden Stoffe, falls sie in Wasser löslich, oder durch Säuren zersetzbar sind, mit Salzsäure zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit concentrirter Salzsäure anfeuchten und nachdem dieselbe etwa ½ Stunde eingewirkt hat, Wasser zusetzen. Die Kieselsäure bleibt dann unlöslich zurück. Durch Säuren nicht zersetzbare Stoffe werden mit überschüssigen kaustischen oder kohlensauren Alkalien geschmolzen (aufgeschlossen) und hierauf mit Wasser oder Säuren wie oben behandelt.
	0	Theils schmelzbar, theils unschmelzbar.	
	0	Flüchtig, destillirbar.	Mit Weingeist gemischt, entsteht sehr bald Salpeteräther. Löst die meisten Metalle unter Entwicklung von NO_2, was an der Luft NO_4 bildet. Entfärbt Indigolösung. Eisenoxydulsalzlösung wird intensiv braun gefärbt. KaJ-Amylonkleister wird durch eine Mischung aus HCl und NO_5 blau.
	0	Meist schmelzbar und sich unter Entwickelung von O oder von NO_4+O zersetzend.	Alle salpetersauren Salze sind in Alkohol unlöslich. Sie bewirken mit glühender Kohle eine rasche Verbrennung oder Verpuffung. Mit Cyankalium geschmolzen Explosion. Mit concentrirter SO_3 erwärmt, entfärben sie Indigolösung, und geben mit in die Lösung geworfenen Kupferstückchen Gasentwicklung und gelbliche Dämpfe in der Glasröhre (NO_2 zu NO_3 werdend). Zusatz von KaJ + Amylon und HCl gibt blaue Färbung bei gelindem Erwärmen.
	0	Unschmelzbar, aber unter Entwickelung von NO_4 zersetzbar.	
viel …ent- …wär- Nie-	0	Beim Glühen zersetzbar.	Durch Einwirkung von SO_3, HO entwickelt sich NO_3, welches bei Anwesenheit von FeO-Salzen braune Färbung derselben bewirkt. (Wie bei den NO_5-Salzen.) HS bewirkt sowohl in den neutralen wie sauren Lösungen reichliche Ausscheidung von S. KaJ + Amylon färbt sich durch NO_5-Salze nach Zusatz von HCl blau.
	0	„	

B

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutralen Lösungen.	Mi… sau… in … L…
51.	**Ammoniak** Ak. Farbloses Gas.	Löslich.	Löslich.	0	0	
52.	**Ammoniaksalze.** Alle löslich. Nur das AmCl, $PtCl_2$ und einige Doppelsalze schwerlöslich.	Löslich.	Löslich.	0	0	
53.	**Kalihydrat.** Weiss.	Löslich.	Löslich.	0	0	
54.	**Kalisalze.** a) Fast alle	Löslich.	Löslich.	0	0	
	b) (KaCl, $PtCl_2$), KaO, HOT, KaO, ClO_7, und KaO, SiO_3.	Schwerlöslich.	Löslich, oder zersetzbar.	0	0	
55.	**Natronhydrat.** Weiss.	Löslich.	Löslich.	0	0	
56.	**Natronsalze.** Mit Ausnahme des SbO_5- und SiO_3-Salzes, sämmtlich:	Löslich.	Löslich.	0	0	
57.	**Lithionsalze.** a) Die meisten	Löslich.	Löslich.	0	0	Weiss… dersch… Säuren
	b) das C̈-Salz und die Doppelverbindung von PO_5 LiO und NaO, ferner LiO, SiO_3	Schwerlöslich oder unlöslich.	Löslich.	0	0	[illegible]
58.	**Baryt und Barythydrat.** Weiss.	Schwerlöslich.	Leicht löslich.	0	0	Weisse… Säuren Nieder…
59.	**Barytsalze.** Farblos. a) Das NO_5-, Ā-, ClO_5-, S_2O_5-, S_4O_5-Salz, ferner BaCl, BaJ, BaBr, BaS	Löslich.	Löslich.	0	0	Weisser… Säuren Nieders…
	b) die Salze der PO_5, CO_2, BO_3, JO_5, S_2O_2, SO_2, Ō, T̄, AsO_5, CrO_3;	Unlöslich oder schwerlöslich	Löslich.	0	0	0
	c) die Salze der SO_3 und SiO_3:	Unlöslich.	Unlöslich.	0	0	0

Mit kaustischen Alkalien	Mit Ferrocyankalium	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
0	0	Flüchtig.	Starker Geruch, alkalische Reaction, weisse Nebel an einem mit HCl befeuchteten Glasstab.
Entwickeln freies Ammoniak.	0	Flüchtig und manche sublimirbar.	Das durch kaustische Alkalien frei werdende Ak wird wie oben durch HCl und seine alkalische Reaction nachgewiesen. $PtCl_2$ giebt gelbes krystallinisches AmCl, $PtCl_2$.
0	0	Schmelzbar, nicht flüchtig.	Zerfliesslich, ätzend, stark alkalisch reagirend. In Weingeist löslich.
0	0	Nicht flüchtig; aber zum Theil schmelzbar, zum Theil sich zersetzend.	Die löslichen Kalisalze werden durch Weinsäure und Platinchlorid gefällt; sie ertheilen der farblosen Flamme eine violette Färbung. Natronsalze hindern diese Reaction.
Löslich.	0		
0	0	Schmelzbar, nicht flüchtig.	Zerfliesst nicht an der Luft; ätzend, stark alkalisch reagirend. Auch in Weingeist löslich.
0	0	Nicht flüchtig, aber zum Theil schmelzbar, zum Theil sich zersetzend.	Die löslichen Natronsalze geben mit antimonsaurem Kali einen weissen krystallinischen Niederschlag. Sie färben farblose Flammen intensiv gelb.
0	0	Nicht flüchtig.	Färben die Flamme karmoisinroth; Natronsalze hindern diese Reaction.
0	0	"	
0	0	Nicht flüchtig, schmelzbar.	Mit Wasser sich erhitzend. Die wässrige Lösung zeigt alkalische Reaction; an der Luft CO_2 anziehend und sich trübend.
KaO- oder NaO, HO nur in ganz concentr. Lösungen, Ak keine Fällung.	Nur in sehr concentr. Lösungen eine krystallinische Ausscheidung.	Nicht flüchtig, zum Theil zersetzbar.	Das Hauptkennzeichen der Barytsalze ist, dass dieselben sowohl in neutralen wässrigen als auch sauren Lösungen durch schwefelsaure Salze, sogar Gypssolution sogleich gefällt werden. Auch Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Baryt, namentlich auf Zusatz von Weingeist, vollständig.
0	0	"	
0	0	0	

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Lösungen.	Mit sau… in L…
60.	**Strontiansalze.** Farblos. a), b) und c) Wie die entsprechenden Baryt-Salze.					
	a)	Löslich.	Löslich.	0	0	W…
	b)	Schwerlöslich.	Wie bei BaO.	0	0	
	c)	Unlöslich.	„	0	0	
61.	**Kalk und sein Hydrat.** Weiss.	Unter Erhitzung sich in geringer Menge lösend.	Löslich.	0	0	Wei… Säure… cher … sc…
62.	**Kalksalze.** a) Die Verbindungen des CaO mit NO_5, S_2O_2, S_2O_5, ClO_5, JO_5, ClO, $\bar{A}$, ferner CaCl, CaJ, CaBr, CaS	Leicht löslich.	Leicht löslich, und zum Theil zersetzbar.	0	0	Weiss… Säure… cher … sc…
	b) die Verbindungen des CaO mit SO_3, SO_2, PO_5, AsO_5, AsO_3, CO_2, BO_3, $\bar{T}$, $\bar{O}$, dann CaCl + 3 CaO, 5 CaO + CaS_5 und CaFl	Schwerlöslich oder unlöslich.	Löslich (mit Ausnahme des CaO, SiO_3 und CaFl).	0	0	
	c) die Verbindungen mit SiO_3	Unlöslich.	Theils zersetzbar, theils nicht.	0	0	(
63.	**Magnesia und Magnesiahydrat.** Weiss.	Fast unlöslich.	Löslich.	0	0	(
64.	**Magnesiasalze.** Farblos. a) Fast alle	Löslich.	Löslich.	0	0	Weisse … stallini… namen… Zusatz … starke F… unlöslich… Ak-Sal…
	b) (2MgO,AmO,PO_5); (3MgO,PO_5); MgO, CO_2; MgO, BO_3; (3MgO, AsO_5); (2MgO,AmO,AsO_5)	Unlöslich.	Löslich.	0	0	0
	c) MgO, SiO_3	Unlöslich.	Theils zersetzbar, theils nicht.	0	0	0
65.	**Thonerde.** Weiss.	Unlöslich.	Schwerlöslich.	0	0	0

Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
Wie BaO-Salze. Wie BaO-Salze. 0	0 0 0	„ „ „	Die Unterschiede des Strontians vom Baryt liegen in der Löslichkeit des SrCl in Weingeist, in der Nichtfällbarkeit löslicher SrO-Salze durch Kieselfluorwasserstoffsäure, der langsamen Fällung durch Gypssolution, der Fähigkeit des SrO, SO_3 durch Kochen mit concentrirter Lösung von NaO, CO_2 oder AmO, CO_2 zersetzt zu werden. Endlich färben die SrO-Salze oder besser noch SrCl die farblose Flamme intensiv roth
0	0	Nicht flüchtig, unschmelzbar.	Gebrannter Kalk zerfällt allmälig an der Luft. Das Kalkwasser reagirt alkalisch, trübt sich durch Kohlensäure-Anziehung.
Wie BaO-Salze. $\bar{T}$- und PO_5- AsO_5- und $\bar{O}CaO$, in Säuren gelöst, werden durch Alkalien gefällt. 0	0 0 0	Nicht flüchtig, zum Theil schmelzbar. 0 0	CaCl und CaO, NO_5 sind in Weingeist löslich. CaO, SO_3 ist in Weingeist ganz unlöslich. In neutralen, oder nur durch Essigsäure sauren Kalklösungen entsteht durch $\bar{O}$ oder $\bar{O}$Ak ein weisser in $\bar{A}$. unlöslicher, in HCl leicht löslicher Niederschlag. Lösliche Kalksalze färben die Flammen schön roth.
0	0	Nicht schmelzbar.	In Ammoniaksalzen lösliche weisse lockere Masse; mit CoO, NO_5 befeuchtet und geglüht rosenroth werdend.
Weisser amorpher, in Ak-Salzen löslicher Niederschlag. PO_5- und AsO_5-MgO in Säuren gelöst, werden durch kaust. u. kohlens. Alkalien gefällt. 0	0 0 0	Nicht schmelzbar. 0 0	Bei Anwesenheit von Ak-Salzen, z. B. AmCl, bewirkt $\bar{O}$Ak in MgO-Salzen keine Fällung, während Kalk vollständig gefällt wird Bei Abwesenheit von Ak-Salzen wird aus den löslichen Salzen MgO, HO gefällt durch BaO, HO. Diese Fällung findet bei der Trennung der MgO von den Alkalien Anwendung. MgCl geht bei wiederholtem Glühen mit AmO, CO_2 in unlösliches MgO über.
Beim Kochen löslich.	0	Unschmelzbar.	Weisses Pulver, welches durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien in Wasser löslich wird. Beim Befeuchten mit Kobaltlösung und Glühen blau werdend.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Lösungen.	Mit saur… in Lö…
66.	**Thonerdehydrat und basische Thonerde-Salze.**	Unlöslich.	Löslich.			
67.	**Thonerdesalze.** Farblos. a) Die neutralen Salze der SO_3, NO_5, HCl, $\bar{A}$	Löslich.	Löslich.	0	In neutralen Lösungen Niederschlag von $Al_2O_3, 3HO$.	Weis… Säur… kal e… Nied…
	b) BO_3-, PO_5-, AsO_5-Thonerde	Unlöslich.	Löslich.	0	0	
	c) SiO_3-Thonerde	Unlöslich.	Theils zersetzbar, theils nicht.	0	0	
68.	**Manganoxyd, Manganoxyduloxyd, Manganhyperoxyd und deren Hydrate.** Braun oder schwarz.	Unlöslich.	In HCl beim beim Kochen unter Cl-Entwickelung löslich.			
69.	**Manganoxydul-Salze.** a) SO_3-, NO_5-, $\bar{A}$-MnO; MnCl, MnJ	Löslich.	Löslich.	0	Fleischrother, in allen Säuren, selbst in $\bar{A}$ löslicher Niederschlag.	Weiss… Säuren… cher … sch…
	b) CO_2, PO_5-, AsO_5-, $\bar{O}$-, $\bar{T}$-, JO_5, SO_2-, SiO_3-Salze; ferner MnS	Unlöslich oder schwerlöslich.	Löslich oder zersetzbar.	0	Mit AmS digerirt fleischrothe Färbung.	
70.	**Manganoxydsalze und Manganchlorid.** Bräunlich oder violettroth.	Löslich.	Löslich.	Ausscheidung von S und Reduction des Salzes.	Unter Reduction zu MnO-Salz fleischrother Niederschlag.	Braune… der-sch…
71.	**Mangansaure Salze.** Grün. a) Der Alkalien (Chamaeleon)	Löslich (mit dunkelgrüner Farbe).	Zersetzbar unter O- oder Cl-Entwicklung.	=	=	0
	b) das Barytsalz	Unlöslich.	=	=	=	0
72.	**Uebermangansaure Salze.** Schwarz.	Löslich (mit intensiv violettrother Farbe).	=	=	=	0

Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
Beim Kochen löslich.		Unschmelzbar.	" " "
Weisser, in überschüssigem KaO oder NaO löslicher gallertartiger Niederschlag.	0	"	Die aufgelösten Thonerdesalze werden ferner gefällt durch Ammoniak, in Ueberschuss desselben wenig löslich; durch Digestion mit kohlensaurem Baryt; durch Kochen der möglichst neutralen verdünnten Lösungen mit essigsaurem Natron oder mit S_2O_2-Natron. — Weinsäure und mehrere andere organische Stoffe hindern die Fällung durch Alkalien.
Löslich.	0	"	
0	0	"	
		Werden beim Glühen sämmtlich zu Mn_3O_4.	Braune oder schwarze Stoffe, die beim Schmelzen mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen grüne in Wasser lösliche, bei starker Verdünnung und beim Erwärmen violettrothe Lösungen bildende Schmelzen liefern. Färben die Boraxperle amethystroth.
Weisser, durch Einwirkung der Luft gelb und braun werdender Niederschlag.	Weisser, in überschüssigen Säuren löslicher Niederschlag.	Durch Glühen bei Luftzutritt gehen alle, mit Ausnahme des MnO, SO_3 in Mn_3O_4 über.	Die löslichen MnO-Salze geben mit den Auflösungen von ClO-Salzen braunschwarze Niederschläge von MnO_2, HO. Mit Mennig und concentrirter NO_5 gekocht geben sie intensiv violettrothe, lösliche Mn_2O_7. Gegen schmelzende salpetersaure oder chlorsaure Salze, sowie gegen geschmolzenen Borax verhalten sie sich wie die sub 68 genannten Oxyde.
Unlöslich, aber zersetzbar.		Das CO_2-, $\bar{O}$-, $\bar{T}$- und JO_5-Salz zersetzbar.	
Niederschläge 3 HO.	Graugrüner Niederschlag.	Schon beim Kochen, unter O- oder Cl-Entwickelung reducirbar, und farblose Lösungen bildend.	Durch BaO, CO_2 als Mn_2O_3, 3 HO fällbar.
0	0	Schmelzbar.	Die grüne Lösung der MnO_3-Alkalien wird bei grosser Verdünnung mit Wasser oder beim Erwärmen violettroth unter Abscheidung von MnO_2, HO. SO_2, S_2O_2, HS u. s. w. bewirken Entfärbung.
0	0	Unschmelzbar.	
0	0	Beim Glühen unter O-Entwickelung zu MnO_3-Salzen werdend.	Die intensiv rothen Lösungen entfärben sich durch sehr viele organische Stoffe z. B. Zucker, Weingeist, $\bar{O}$; ferner durch FeO-Salze, SnCl, SO_2, S_2O_2, HS u. s. w.

No.	Namen und Farben	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Lösungen.	Mit sa[...] in L[...]
73.	**Eisen.** Grau- und metallglänzend.	Unlöslich.	Löslich.			
74.	**Eisenoxyduloxyd.** Schwarz.	Unlöslich.	Löslich.			
75.	**Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat.** Roth oder braunroth.	″	″			
76.	**Eisenoxydulsalze.** a) SO_3-, SO_2-, $\bar{A}$-, NO_5-Salz, ferner FeCl, FeJ, FeBr, FeFl und deren Doppelverbindungen	Löslich.	Löslich.	0	Schwarzer, in Säuren löslicher Niederschlag.	Wei[...] Luft[...] dend[...] ren [...] Nied[...]
	b) CO_2-, $\bar{T}$-, $\bar{O}$, SiO_3-, BO_3-, PO_5-, AsO_5-Salze und FeCy	Unlöslich.	Löslich oder zersetzbar.	0	Schwarze Färbung der unlöslichen Salze.	
77.	**Eisenoxydsalze.** a) Die neutralen Salze der SO_3, NO_5, $\bar{A}$, $\bar{O}$, $\bar{T}$, und deren Doppelsalze; ferner Fe_2Cl_3, Fe_2Br_3 und Fe_2J_3 und deren Doppelverbindungen mit Alkalihaloiden	Löslich.	Löslich.	Scheidet milchigen S ab und reducirt zu Oxydul-Salzen.	Schwarze Fällung von FeS.	Gelb[...] $\bar{A}$ u[...] Nied[...]
	b) die neutralen Salze der BO_3, PO_5, AsO_5; ferner sämmtliche basischen Salze, die Oxychloride, Oxybromide u. s. w. und die SiO_3-Salze	Unlöslich.	Löslich.	Reduction unter Abscheidung von S.	Schwarze Färbung durch Zersetzung.	
78.	**Einfach-Schwefeleisen und Magnetkies.**	Unlöslich.	Löslich (in HCl unter HS-Entwickelung).			
79.	**Doppelt Schwefeleisen** (Schwefelkies).	Unlöslich.	In HCl wenig löslich; in kochender NO_5 löslich.			
80.	**Ferrocyaneisen und Ferridcyaneisen.**	Unlöslich.	Unlöslich.			

ı- ı.	Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
			Sich oxydirend.	Magnetisch. In Salzsäure unter H-Entwickelung löslich. Die Lösung gibt die Reactionen der FeO-Salze.
			Unschmelzbar.	Die Lösung in HCl gibt die Reactionen der FeO und die der Fe_2O_3-Salze.
			"	Die HCl-Lösung gibt die Reactionen der Fe_2O_3 - Salze. Eisenoxydhydrat gibt in trockner Glasröhre erhitzt Wasser.
un -z- er -g	Grüner an der Luft schnell die Farbe ändernder Niederschlag.	Hellblauer Niederschlag, der an der Luft dunkelblau wird.	Beim Glühen sämmtlich sich zersetzend.	Die FeO-Salze sind farblos oder grün, in Weingeist unlöslich. Sie geben mit Ferridcyankalium eine tief dunkelblaue Färbung oder solchen Niederschlag. Sie werden durch BaO, CO_2 nicht gefällt, durch Rhodankalium oder Gallustinctur nicht gefärbt. Sie entfärben die Chamäleon-Lösung.
	Zersetzung.	Blaue Färbung.	Mit Ausnahme des CO_2,O-und T-Salzes feuerbeständig.	Sie geben mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen in der äussern Löthrohrflamme gelbe, in der innern Flamme bouteillengrüne Gläser.
il- ·)ı. ıs- T-).	Fällung von rothgelbem Hydrat (mit Ausnahme der T-Verbindung).	Dunkelblauer Niederschlag von Berlinerblau.	Zersetzen sich beim Glühen zu rothem Fe_2O_3.	Die Fe_2O_3 - Salze und entsprechenden Haloide sind gelb oder röthlich gefärbt; in Weingeist ist das Fe_2Cl_3 löslich. — Die Lösungen geben mit Ferridcyankalium nur eine dunklere Färbung; mit Rhodankalium eine intensiv blutrothe Lösung; mit Gallustinctur schwarze Färbung oder Niederschlag, in Säuren löslich mit gelber Farbe. NaO, S_2O_2 färbt dieselben vorübergehend violettroth; mit KaJ + Amylon bilden sie blaues Jodamylon. Mit BaO, CO_2 zersetzen sie sich unter Ausscheidung von Fe_2O_3, 3HO oder von basischem Salz. Dasselbe erfolgt in neutralen Lösungen beim Kochen, namentlich auf Zusatz von essigsaurem Natron.
; n.	Zersetzung.	"	Die BO_3-, PO_5- und AsO_5-Verbindungen sind feuerbeständig.	Gegen Borax oder Phosphorsalz verhalten sie sich wie die FeO-Salze.
			Schmelzbar.	Die HCl - Lösung gibt die Reactionen der FeO - Salze.
			Schmelzbar; in der Glasröhre erhitzt S abgebend.	Metallglänzend, messinggelb. In der Oxydationsflamme erhitzt SO_2 entwickelnd.
	Zersetzen beide. Aus dem ersteren scheidet sich Eisenoxydhydrat, aus dem zweiten Eisenoxyduloxydhydrat ab.		Durch Glühen in CFe zersetzbar.	Blaue, bei der Zersetzung durch kaustische Alkalien lösliches Ferrocyankalium und Oxydhydrate liefernde, daher die blaue Farbe verlierende Stoffe.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Lösungen.	Mit sau in l
81.	**Zink.** Weiss; metallglänzend.	Unlöslich.	Löslich unter Gasentwickelung.			
82.	**Zinkoxyd und sein Hydrat.** Weiss.	Unlöslich.	Löslich.			
83.	**Zinksalze.** a) SO_3-, NO_5-, $\bar{A}$-ZkO; ferner ZkCl, ZkJ, ZkBr	Löslich.	Löslich.	0	Weisser, in Säuren, mit Ausnahme der $\bar{A}$, löslicher Niederschlag.	Wei Säur kalie Nied
	b) CO_2-, BO_3-, SiO_3-, PO_5-, $\bar{O}$-, $\bar{T}$-ZkO, ZkFl, Zk_2Cfy, ZkCy	Unlöslich.	Löslich mit Ausnahme des Zk_2Cfy und des SiO_3-ZkO.	0	=	
84.	**Zinksulfid.** (Natürlich als Zinkblende.) Weiss; das natürliche gelb oder braun.	Unlöslich.	In NO_5 löslich unter Ausscheidung von S; in HCl unter HS - Entwicklung.			
85.	**Kadmium.** Zinnweiss. Metallglänzend.	Unlöslich.	Löslich.			
86.	**Kadmiumoxyd und sein Hydrat.** Das Oxyd braun, das Hydrat weiss.	Unlöslich.	Löslich.		GelbeFärbung.	
87.	**Kadmiumsalze.** a) PO_3-, NO_5-, A-Salz; ferner KdCl, KdJ, KdBr	Löslich.	Löslich.	Gelber, in Ueberschuss von Säure löslicher Niederschlag, unlöslich in Alkalien.	Gelber Niederschlag, unlöslich in überschüssiger AmS.	Weisse Säuren Ak l Nieder
	b) CO_2-, BO_3-, PO_5-, $\bar{O}$-, $\bar{T}$-, KdO; KdCy, Kd_2Cfy	Unlöslich.	Löslich.	Gelbe Färbung.	Gelbe Färbung.	0
88.	**Schwefelkadmium.** (Greenokit). Gelb.	Unlöslich.	Löslich in concentr. Säuren, namentlich beim Kochen.		Unlöslich.	

…1- …1.	Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
	Beim Kochen unter H-Entwickelung löslich.		Schmelzbar, flüchtig, mit grünlichem Lichte verbrennend.	Krystallinisch-blätteriges Gefüge; sprödes brüchiges, an feuchter Luft mit einer weissen Rinde sich überziehendes Metall, welches auf der Kohle vor dem Löthrohre einen weissen Beschlag gibt.
	Löslich.		Gelb werdend; unschmelzbar; nicht flüchtig; aber leicht reducirbar.	Weisse pulvrige Stoffe, die beim Glühen stark leuchten, mit $CoO\,NO_5$ befeuchtet beim Glühen sich grün färbend. In Säuren gelöst geben sie die Reactionen der ZkO-Salze.
in Ak e-	Weisser, in überschüss. Alkalien und in Ak-Salzen löslicher Niederschlag. Löslich.	Weisser in Alkalien löslicher Niederschlag.	Beim Glühen mit Ausnahme des SO_3-Salzes zersetzbar. PO_5- und BO_3-Zinkoxyd sind feuerbeständig.	Die Löslichkeit der meisten Zk-Verbindungen in fixen Alkalien und die Fällbarkeit aus der alkalischen Lösung durch HS, dagegen Nichtfällbarkeit durch AmCl ist sehr charakteristisch für dieselben. Mit CoO, NO_5 geglüht werden die Zinksalze grün gefärbt. Das ZkCy löst sich in überschüssigem KaCy auf. Aus A-Lösungen wird das Zk durch HS als ZkS gefällt.
	Unlöslich.		Unschmelzbar, mit Soda Hepar und Zk-Rauch gebend.	Krystallisirt oder krystallinisch-blättrig. Das auf nassem Wege gefällte ein weisses amorphes Pulver.
			Leicht schmelzbar, flüchtig, sublimirbar, die Kohle braun beschlagend.	Zinnweiss, bleiglänzend, weich, dehnbar, nicht krystallinisch.
	In KaO unlöslich, in Ak löslich.		KdO - feuerbeständig; das Hydrat verliert sein Wasser und wird braun.	KdO ist braun; das Hydrat weiss; beide werden auf der Kohle reducirt und beschlagen die Kohle mit braunem Anflug von Oxyd. In Säuren gelöst geben beide die Reactionen der KdO-Salze.
in li- r-	Weisser, in KaO unlöslicher, in Ak löslicher Niederschlag. 0	Weisser, in HCl löslicher Niederschlag. 0	Mit Ausnahme des SO_3-, PO_5- und des BO_3-Salzes beim Glühen sich zersetzend.	Weisse Salze, die mit KaCy Niederschläge geben, die in überschüssigem KaCy sich lösen. Mit Soda auf der Kohle in der Reductionsflamme behandelt geben sie einen braunen Beschlag.
			Färbt sich braunroth; schmilzt in der Weissglühhitze; nicht flüchtig.	Der Greenokit ist honiggelb und färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen karminroth. Das künstliche KdS ist ein gelbes Pulver, oder glimmerartige gelbe Blättchen und führt den Namen Jaune brillant.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Lösungen.	Mit sau in L
89.	**Wismuth.** Weiss, metallglänzend.	Unlöslich.	In NO_5 löslich; in HCl oder verdünnter SO_3 kaum löslich.			
90.	**Wismuthoxyd und sein Hydrat.** Das Oxyd gelb. Das Hydrat weiss.	Unlöslich.	Löslich.	Durch HS tritt Schwärzung ein.	Durch AmS tritt Schwärzung ein.	
91.	**Wismuthsalze.** Sie zersetzen sich mit Wasser in: a) saure Salze,	Löslich.	Löslich.	Schwarzbrauner in kochender NO_5 löslicher Niederschlag.	Schwarzbrauner Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss.	Weiss Säure cher sc
	und b) basische Salze	Unlöslich.	Löslich.	Schwarzbraune Färbung oder in saurer Lösung Fällung.	Schwarzbraune Färbung oder in saurer Lösung Fällung.	
92.	**Wismuthsulfid.** (Wismuthglanz.) Schwarzbraun oder stahlgrau.	Unlöslich.	Löslich, in kochender concentrirter NO_5.			
93.	**Kupfer.** Roth. Metallglänzend.	Unlöslich.	In NO_5 löslich.	Schwarze Färbung.	Schwarze Färbung.	
94.	**Kupferoxydul und sein Hydrat;** ferner Cu_2Cl, Cu_2J und Cu_2Cy.	Unlöslich.	HCl bildet weisses Cu_2O in HCl löslich, durch Wasser fällbar. In NO_5 löslich.	"	"	
95.	**Kupferoxyd und sein Hydrat.** Das Oxyd schwarz. Das Hydrat hellblau.	Unlöslich.	Löslich mit grüner oder blauer Farbe.	Das blaue Hydrat färbt sich schwarz.	Das blaue Hydrat färbt sich schwarz.	
96.	**Kupfersalze.** Blau oder grün. a) SO_3-, $\bar{A}$-, NO_5-, CuO; ferner CuCl, CuBr und die Doppelsalze derselben.	Löslich.	Löslich.	Schwarzbraune Fällung.	Schwarzbraune Fällung.	Blauer, in ren. selb $\bar{A}$, ferner i löslicher derschl

Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
		Leicht schmelzbar, sublimirbar, brennbar, gelben Beschlag gebend.	Zinnweisser Metallglanz, etwas ins Röthliche ziehend; spröde, krystallinisch, grossblättrig; pulverisirbar. Die Auflösung in Salpetersäure gibt die Reactionen der BiO_3-Salze.
		Schmelzbar, zu einer krystallinischen Masse erstarrend. Nicht flüchtig.	Nehmen in der Hitze vorübergehend eine pommeranzengelbe oder rothbraune Farbe an.
Weisser Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich.	Weisser, in HCl unlöslicher Niederschlag.	$BiCl_3$ ist flüchtig, die übrigen mit Ausnahme des PO_5-, SiO_3- und BO_3-Salzes zersetzbar.	Die neutralen Wismuthsalze sind in wenig Wasser löslich, zersetzen sich aber mit grösseren Mengen desselben in saure lösliche und basische unlösliche Salze. Sie geben mit chromsaurem Kali einen gelben, in überschüssigen Säuren löslichen Niederschlag. Durch KaCy werden sie weiss gefällt, unlöslich in überschüssigem KaCy, aber löslich in Säuren.
		Schmelzbar. Auf der Kohle metallisches Bi gebend.	Die Auflösung in Salpetersäure gibt die Reactionen der löslichen BiO_3-Salze.
		Schwer schmelzbar. Sich mit schwarzem Oxyd bedeckend.	Rothe Farbe; ziemliche Härte; Dehnbarkeit.
In Ammoniak farblos löslich.		Geht beim Glühen an der Luft in CuO über.	Verdünnte SO_3 zersetzt das Cu_2O in CuO, SO_3 und Cu. Das Cu_2O ist roth, sein Hydrat gelb. — Cu_2Cl und Cu_2J sind in HCl, in Kochsalz und in Aetzammoniak löslich. Letztere Lösung, gleichwie die des Cu_2O in Aetzammoniak, färbt sich an der Luft blau.
In Ammoniak mit blauer Farbe löslich.		Das reine Oxyd verändert sich nicht, das Hydrat wird schwarz.	Beim Glühen mit Kohle tritt Reduction und Bildung von rothem metallischem Kupfer ein.
Hellblauer in Ak mit lasurblauer Farbe löslicher Niederschlag.	Rothbrauner in Säuren unlöslicher Niederschlag. — Bei sehr starker Verdünnung rothbraune Färbung.	Mit Ausnahme des SO_3-Salzes beim Glühen leicht zersetzbar.	Alle Kupfersalze geben mit Soda auf Kohle geglüht metallisches Cu. Alle Kupferlösungen geben mit metallischem Eisen oder Zink, namentlich auf Zusatz von etwas HCl metallisches Kupfer,

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutralen Lösungen.	Mit saur in Lö
	b) CO_2-, BO_3-, PO_5-, O-, T- und die basischen Salze des SO_3-, $\bar{A}$-, NO_5-, CuO; ferner CuCy, Cu_2Cy + CuCy	Unlöslich.	Löslich.	Schwarzbraune Färbung (oder in saurer Lösung Fällung).	Schwarzbraune Färbung (oder in saurer Lösung Fällung).	
	c) Ferrocyankupfer	Unlöslich.	Unlöslich.	0	"	
97.	**Schwefelkupfer.** (Kupferglanz.) Schwarz.	Unlöslich.	In kochender NO_5 löslich, damit in SO_3- und NO_5CuO übergehend.	0	0	
98.	**Blei.** Weiss, metallglänzend.	Unlöslich.	In NO_5 löslich.	Schwarze Färbung.	Schwarze Färbung.	
99.	**Bleioxyd und sein Hydrat.** Das Oxyd gelb, das Hydrat weiss.	In sehr geringer Menge löslich.	In NO_5 löslich.	"	"	
100.	**Bleioxydsalze.** a) NO_5-, $\bar{A}$-, S_2O_5-, NO_3-PbO	Leicht löslich.	In NO_5 löslich, durch HCl fällbar in concentrirten Lösungen.	Schwarze Fällung, oder bei sehr starker Verdünnung braune Färbung.	Wie HS.	Weisse … NO_5 lö… in $\bar{A}$ … lösliche… dersel…
	b) PbCl, PbBr, PbJ	Schwerlöslich.	"	"	"	(
	c) CO_2-, BO_3-, SiO_3-, PO_5-, SO_3-, JO_5- und viele basische Salze; ferner T-, O-, PbO, PbCy und Pb_2Cfy	Unlöslich.	" (das SiO_3, SO_3 und Pb_2Cfy sind in NO_5 schwer löslich.)	Schwarze Färbung.	"	(
101.	**Bleihyperoxydul.** (Mennig.) Roth.	Unlöslich.	In NO_5 unter Abscheidung von PbO_2 theilweise löslich. Mit HCl, unter Bildung von PbCl, Chlor entwickelnd.	Schwarze Färbung.	Schwarze Färbung.	0
102.	**Bleihyperoxyd.** Braunes Pulver.	Unlöslich.	Mit HCl unter Cl-Entwickelung zu weissem PbCl werdend; in NO_5 unlöslich.	Schwärzung.	Schwärzung.	0

u- n	Mit kaustischen Alkalien	Mit Ferrocyankalium	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
	0	0	Mit Ausnahme des PO_5- und BO_3-Salzes beim Glühen sich zersetzend.	was sich namentlich in einer Platinschaale deutlich roth als Ueberzug des Platins ansetzt. Kupfersalze färben, namentlich auf Zusatz von etwas HCl oder Chlorsilber die Flamme grün.
	0	0	Beim Glühen metallisches Cu gebend.	
	0	0	Schmelzbar.	Mit Soda geschmolzen Hepar und metallisches Cu gebend.
	0	0	Leicht schmelzbar; an der Luft sich mit Oxyd bedeckend. Auf der Kohle gelben Beschlag gebend.	Weiches, abfärbendes Metall; unlöslich in SO_3, HO und in HCl.
	Löslich.	0	Schmelzbar; leicht reducirbar.	Leicht löslich in $\bar{A}$.
in $\bar{A}$ e-	Weisser, in überschüssigem KaO, oder NaO, nicht aber in Ak löslicher Niederschlag.	Weisser Niederschlag.	Nicht flüchtig, zum Theil zersetzbar, zum Theil schmelzbar.	Sowohl die in Wasser als die in NO_5 oder $\bar{A}$ gelösten Bleisalze geben selbst in verdünnten Lösungen mit SO_3 oder SO_3-Salzen weisses, fast unlösliches $PbOSO_3$; die löslichen Salze werden noch gefällt durch KaJ gelb in kochendem Wasser löslich; durch chromsaures Kali gelb in NO_5 löslich. Mit Soda auf der Kohle geschmolzen geben alle Bleisalze metallisches Blei in dehnbaren Kügelchen, und die Kohle zeigt einen Anflug von gelbem Bleioxyd.
	Löslich in KaO- oder NaO, HO.	0	″	
	″	0	″	
	Unlöslich.	0	Bei schwachem Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth werdend. Beim Glühen unter O-Verlust zu PbO werdend.	Mit $\bar{A}$ färbt es sich ebenso wie mit NO_3 braun, indem sich PbO löst und PbO_2 ungelöst bleibt.
	0	0	Beim Glühen in PbO übergehend.	Mit KaJ + Amylon ohne Säurezusatz schon blaues Jodamylon gebend; noch mehr auf Zusatz von $\bar{A}$ oder HCl.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Lösungen.	Mit … saur… in … Lö…
103.	**Schwefelblei.** Schwarz, oder als Bleiglanz metallglänzend und silberweiss.	Unlöslich.	Durch kochende NO_5 zu weissem in geringer Menge sich lösendem PbO,SO_3 werdend.	0	0	
104.	**Quecksilber.** Flüssig; silberglänzend.	Unlöslich.	In NO_5 löslich; in HCl unlöslich.	Schwärzung.	Schwärzung.	
105.	**Quecksilberoxydul und Merc. solubil. Hahnemanni.**	Unlöslich.	In NO_5 löslich; mit HCl unlösliches weisses Hg_2Cl gebend.	0	0	
106.	**Quecksilberoxydulsalze.** a) Sauerstoffsalze	Zersetzen sich mit Wasser in unlösliche basische und lösliche saure Salze; beim Kochen tritt Ausscheidung von Hg und Bildung von HgO-Salz ein.	In NO_5 löslich. In HCl unlöslich; HCl gibt weisse Niederschläge in der wässrigen oder NO_5-Lösung.	Schwarzes in NO_5 zur Hälfte lösliches Hg_2S.	Schwarzes Hg_2S.	In der … sauren … des Hg… ein we… übersch… NO_5 l… Nieder…
	b) Haloidsalze	Unlöslich.	In kochenden Säuren sich langsam lösend.	Schwärzung.	Schwärzung.	0
107.	**Quecksilberoxyd.** Rothes Pulver.	Fast unlöslich.	Löslich.	Schwarze Färbung.	Schwarze Färbung.	0
108.	**Quecksilberoxydsalze und die entsprechenden Haloide.** a) Die sauren Salze des SO_3-, PO_5- und NO_5 HgO; HgCl; HgCy, HgBr und ihre Doppelverbindungen; das $\bar{A}HgO$.	Löslich.	Löslich.	Erst weisser, dann gelber, brauner und endlich schwarzer Niederschlag.	Wie HS.	Die O… geben … Niedersc… in über… siger NO… lich; di… loidsalze … den nich… fällt.
	b) die basischen Salze der SO_3-, NO_5-, PO_5-; ferner das T- und $\bar{O}$-Salz, das HgJ	Unlöslich.	Löslich.	=	Wie HS.	0

Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
0	0	Schmelzbar, nach SO_2 riechend, mit Soda Hepar und auf der Kohle ein Bleikorn gebend.	Auf der Kohle vor dem Löthrohre gelben Bleibeschlag und etwas metallisches Pb gebend.
0	0	Flüchtig.	Die kalte NO_5-Lösung gibt die Reactionen der Hg_2O-Salze. Die heiss bereitete concentrirte NO_5-Lösung gibt die der HgO-Salze.
0	0	Flüchtig; metallisches Hg gebend.	Die salpetersaure Auflösung gibt die Reactionen der Hg_2O-Salze.
Schwarzes Hg_2O (mit Spuren von Hg und HgO).	Weisser gelatinöser Niederschlag.	Flüchtig, theils unter Zersetzung, theils unzersetzt, z. B. Hg_2Cl, Hg_2Br. Mit Soda geglüht metallisches Hg.	Die Hg_2O-Salze sind weiss; basisches NO_5-Salz ist gelb; die löslichen geben mit KaCy eine Fällung von metallischem Hg, während HgCy in Lösung bleibt. — KaJ gibt einen grüngelben leicht zersetzbaren Niederschlag. NaO, S_2O_2 fällt schwarzes Hg_2S. Chromsaures Kali fällt rothes Hg_2O, CrO_3. SnCl graues metallisches Hg.
„	0		
0	0	In O und Hg sich zersetzend.	Die Auflösung in Salzsäure oder Salpetersäure gibt die Reactionen der HgO-Salze.
Mit KaO oder NaO brauner, bei Ueberschuss des Alkali oder beim Kochen gelbrother Niederschlag. Ak bewirkt weisse Niederschläge.	Weisser Niederschlag.	HgCl, HgBr und HgJ sind ohne Zersetzung sublimirbar; die übrigen Salze zersetzen sich bei höheren Temperaturen. Mit Soda geglüht geben alle metallisches Hg.	Wie NaO, PO_5 so geben auch $\bar{O}$Ak und doppelt chromsaures Kali mit Sublimat keine Reaction, während sie das salpetersaure oder schwefelsaure Salz fällen. Weitere charakteristische Reactionen geben: NaO,S_2O_2: einen gelben bei Ueberschuss schwarzen Niederschlag; (in HgCl eine weisse Trübung, die beim Kochen mit überschüssiger NaO, S_2O_2 schwarz wird). KaJ gibt einen scharlachrothen Niederschlag von HgJ. SnCl gibt einen weissen, durch Ueberschuss des SnCl grau werdenden Niederschlag.
Beim Kochen Zersetzung unter Abscheidung von HgO.	0		

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Lösungen.	Mit saur in Lö
109.	**Schwefelquecksilber.** a) Sulfür Schwarz	Unlöslich.	Gibt beim Kochen mit NO_5 die Hälfte seines Hg ab.	0	0	
	b) Sulfid Schwarz oder roth.	Unlöslich.	Unlöslich; (in Königswasser löslich).	0	0	
110.	**Silber.**	Unlöslich.	In NO_5 löslich.	Sich schwärzend.	Sich schwärzend.	
111.	**Silberoxyd.** Grau braun.	Unlöslich.	In NO_5 löslich.	0	0	
112.	**Silbersalze.** a) NO_5-, SO_3-, $\bar{A}$-AgO	Löslich.	Durch HCl fällbar.	Schwarze Fällung.	Wie HS.	Gelber und in licher schl
	b) CO_2-, BO_3-, PO_5-. $\bar{T}$-, $\bar{O}$-, AsO_3- und AsO_5-AgO	Unlöslich.	In NO_5 löslich.	Schwarze Färbung.	Schwarze Färbung.	(
	c) AgCl, AgJ, AgBr, AgCy	Unlöslich.	Unlöslich.	Schwarze Färbung.	„	0
113.	**Schwefelsilber.** (Glaserz.)	Unlöslich.	In kochender NO_5 löslich.	0	0	0
114.	**Zinn.**	Unlöslich.	In kochender HCl löslich; mit NO_5 unlösliches SnO_2 gebend.	0	0	0
115.	**Zinnoxydul.** Schwarz oder blauschwarz, krystallinisch. Das **Zinnoxydulhydrat:** weiss.	Unlöslich.	Löslich. Mit concentrirter NO_5 zu SnO_2 werdend.	0	0	0

Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
0	0	Gibt schon bei gelindem Erhitzen Hg ab und bildet HgS.	Das HgS wird von kochendem KaS gelöst, nicht dagegen von AmS, von KaCy oder von KaO, HO.
0	0	Der krystallin. Zinnober wird bei gelindem Erhitzen zu amorphem schwarzem HgS und dieses bei stärkerem Erhitzen zu krystallin. rothem HgS.	
0	0	Schwer schmelzbar.	An der Luft selbst beim Glühen unveränderlich, dehnbar, in concentrirter SO_3 löslich unter SO_2-Entwickelung.
0	0	Beim Glühen zu Ag werdend.	
Hellbrauner Niederschlag.	Weisser Niederschlag.	Schmelzbar, zum Theil sich zersetzend, mit Soda auf der Kohle ein Silberkorn gebend.	Die meisten Silberfällungen sind in Ak löslich, nur das AgS ist unlöslich. Auch in NaO, S_2O_2 lösen sich viele Silberverbindungen auf.
Zersetzung.	0		
Durch KaO oder Natron beim Kochen Zersetzung, durch Ak: Auflösung.	0		
0	0	Schmelzbar; beim Glühen langsam zu metallischem Ag werdend.	Gibt mit Soda Hepar und metallisches Silber. Das Glaserz ist schwärzlich bleigrau, weich wie Blei.
0	0	Schmelzbar; zu grau weissem Oxyd werdend; die Kohle weiss beschlagend.	Concentrirte SO_3 verwandelt das Zinn unter Entwicklung von SO_2 in schwefelsaures Zinnoxyd.
Beim Kochen sich zersetzend in Sn und SnO_2-Alkali.	0	Verglimmend und zu Oxyd verbrennend.	Die salzsaure Lösung gibt die Reactionen der Zinnoxydulsalze. S. Nr. 116.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Lösungen.	Mit saur... in Lö...
116.	**Zinnoxydulsalze.** und die entsprechenden Haloide.					
	a) SO_3-, NO_5-, $\bar{A}$-, $\bar{T}$-SnO; ferner SnCl, SnBr und SnJ	Löslich.	Löslich.	Brauner Niederschlag von SnS.	Brauner, beim Digeriren mit überschüssig. AmS löslicher Niederschlag.	Weis... Säur... cher ... sc...
	b) PO_5-, $\bar{O}$- und BO_3-SnO	Unlöslich.	Löslich, namentlich beim Erwärmen.	〃	〃	
117.	a) **Zinnoxyd** Weiss.	Unlöslich.	Unlöslich.	Bräunliche Färbung.	Braune Färbung, beim Digeriren löslich	
	b) **Zinnsäure** Weiss.	Unlöslich.	Löslich; (beim Kochen aus NO_5-Lösung sich abscheidend).	〃	Braune Färbung durch Bildung von SnS, löslich in überschüssig. AmS beim Digeriren.	
	c) **Metazinnsäure** Weiss.	Unlöslich (nach längerem Kochen mit HCl in Wasser löslich, aber beim Kochen sich wieder ausscheidend.	Unlöslich.	〃	〃	(
118.	**Zinnoxydsalze** und **Zinnchlorid.**					
	a) NO_5-, $\bar{A}$-, $\bar{O}$-, $\bar{T}$-SnO_2; ferner $SnCl_2$, $SnBr_2$ und die Doppelverbindungen derselben mit den Alkalien	Löslich.	Löslich.	Gelber, in concentrirter HCl, und in AmS löslicher Niederschlag.	In sauren Lösungen: gelber, in überschüssigem AmS löslicher Niederschlag.	Weisser ... ten ve... ten S... unlösli... in koch... HCl lös... Niedersc...
	b) PO_5- und SO_3,SnO_2	Unlöslich.	Beim Erwärmen in HCl löslich.	〃	〃	0
119.	**Schwefelzinn.** a) Einfaches Schwefelzinn Braun, oder bleigrau.	Unlöslich.	In HCl unter HS - Entwicklung löslich.	0	Beim Digeriren in AmS löslich, durch Uebergang in SnS_2.	0
	b) Doppelt Schwefelzinn Gelb.	Unlöslich.	In kochender HCl löslich.	0	In AmS löslich.	0
	c) Musivgold Goldglänzend.	Unlöslich.	In kochender HCl unlöslich.	0	〃	0

	Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
e- n er n ı- 0	Weisser, im Ueberschuss des KaO oder NaO löslicher, in Ak unlöslicher Niederschlag. 0	Weisser, gelatinöser Niederschlag, in HCl löslich. 0	Mit Ausnahme des PO_5- und BO_3-Salzes gehen alle übrigen unter Verlust der Säure u. s. w. in SnO_2 über. Mit Soda auf Kohlen geben sie metall. Sn.	In den löslichen SnO-Salzen bewirkt KaCy einen weissen Niederschlag von SnO, HO. Metallisches Zk fällt Sn. — Die SnO-Salze und das SnCl sind kräftige Reductionsmittel für $AuCl_3$, AgO, NO_5, Hg-Salze, Fe_2O_3-Salze u. s. w.
	0	0	0	
	Löslich.	0	Beim Erhitzen in Metazinnsäure übergehend, und beim Glühen in Zinnoxyd.	Bezüglich des Zinnoxyds, der Zinnsäure und Metazinnsäure vergl. § 766 und 771.
	0	0	0	
- a :- t	Weisser Niederschlag, in überschüssig. Kali bei Anwesenheit von viel Wasser löslich. 0	Weisser gallertartig flockiger Niederschlag, unlöslich in HCl. 0	Beim Kochen verdünnter Lösungen Ausscheidung von Hydrat. Beim Glühen sind die Salze zersetzbar. Beim Schmelzen mit KaCy und Soda geben alle Zinnsalze metall. Zinn. "	Die Zinnoxydsalze und das Zinnchlorid geben beim Kochen mit concentrirten Salzlösungen, namentlich mit salpetersaurem Ammoniak, schwefelsaurem Natron u. s. w., Niederschläge. Metallisches Zink fällt aus neutralen Lösungen weisses Oxydhydrat, aus Lösungen die freie HCl enthalten metallisches Zinn, welches letztere zum Unterschied von Antimon, in Platinschaalen sich ausscheidend, dieselben nicht mit einem schwarzen Ueberzug bedeckt.
	0	0	Mit Cyankalium geschmolzen metall. Sn gebend.	
	In kochendem verdünntem Kali löslich.	0	Sublimirbar und beim Glühen in SnS und S zerfallend.	
	"	0	0	

No.	Namen und Farben	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Lösungen.	Mit … saur… in … Lös…
120.	**Antimon**	Unlöslich.	In HCl selbst beim Kochen unlöslich; durch NO_5 unter starker Gasentwicklung sich oxydirend.	0	0	
121.	**Antimonoxyd.** Weiss.	Unlöslich.	In HCl löslich, in NO_5 unlöslich.	Orangenrothe Färbung und theilweise gelbe Lösung.	Zuerst gelbe, dann braunrothe Färbung, im Ueberschuss des AmS Lösung.	
122.	**Antimonoxyd und entsprechende Haloide.** a) Die sauren Salze, das weinsaure Antimonoxyd - Kali, das $SbFl_3$ und einige Doppelsalze	Löslich.	Löslich in HCl und in T.	Orangerother Niederschlag oder Färbung, löslich in concentr. kochender HCl und in Alkalien und Schwefel - Alkalimetallen.	Wie HS.	Weis… minös… kaum … ende A… du… (In Bre… stein … Reac…
	b) die neutr. Salze	Zersetzbar.				
	c) die basischen Salze und das PO_5- und $\bar{O}$-SbO_3	Unlöslich.				
123.	**Antimonsäure.** Gelb, als **Hydrat** weiss. a) Gewöhnliches Antimonsäurehydrat	Fast unlöslich.	Schwerlöslich in HCl oder in T.	Gelbe Färbung oder	Schwach gelbe Färbung, schliesslich Lösung in überschüssigem AmS.	0
	b) Metaantimonsäurehydrat	Löslich in viel kaltem Wasser.	Leicht löslich in HCl oder in T.	Fällung; namentlich beim Erwärmen.		0
124.	**Antimonsaure Salze.** a) Das neutrale KaO- und NaO-Salz	Löslich.	Zersetzbar.	„	„	0
	b) die sauren Salze des KaO und NaO, sowie die der übrigen Metalloxyde	Unlöslich oder schwerlöslich.	„	„	„	0
125.	**Metaantimonsäure.** a) Das Kali-Salz und Ak-Salz	Löslich.	Zersetzbar.	„	„	0
	b) die übrigen	Unlöslich.	„	„	„	0
126.	**Antimonsaures Antimonoxyd.** (Antimonige Säure.) Weiss.	Fast unlöslich.	In HCl oder in T langsam löslich.	Gelbe Färbung.	Löslich in überschüssigem AmS.	0

Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
0	0	Schmelzbar, weissen Rauch von SbO_3 bildend, verdampfend.	Zinnweisses, krystallinisch-blättriges sprödes, daher pulverisirbares Metall.
Löslich in einem grossen Ueberschuss.	0	Schmelzbar, flüchtig, durch KaCy leicht reducirbar.	Leicht löslich in erwärmter Weinsäure. Weisse nadelförmige Krystalle oder weissgraues Pulver. Mit einer ammoniakalischen Lösung von AgO, NO_5 erwärmt entsteht SbO_5 und schwarzes Ag_2O.
Weisser, in grossem Ueberschuss von KaO, HO löslicher Niederschlag.	Weisser, in HCl unlöslicher Niederschlag.	Die Haloidsalze sind flüchtig, die übrigen grossentheils leicht zersetzbar.	Die Zersetzung der neutralen Salze durch Wasser in lösliche saure und unlösliche basische Salze wird verhütet durch Zusatz von T. — Metallisches Zk schlägt unter Entwicklung von SbH_3 metallisches Sb als schwarzes Pulver, oder in einer Platinschaale als schwarzen Beschlag nieder. KaJ + Amylon gibt keine Reaction.
Leicht löslich in KaO, HO, beim Erwärmen unlöslich in Ak.	0	Beim Erhitzen gehen beide zuerst in gelbe Antimonsäure, später in antimonsaures Antimonoxyd über.	SbO_5 gibt mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak keine schwarze, sondern gelblichweisse Ausscheidung. — KaJ + Amylon gibt blaue Färbung.
Löslich in KaO, HO und in Ak; unlöslich in NaO, HO.	0		
0	0	0	
0	0	0	
0	0	0	
0	0	0	
Beim Kochen allmählig sich lösend.	0	Unschmelzbar.	Gibt mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak erwärmt schwarze Färbung; mit KaJ + Amylon + HCl blaues Jodamylon.

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Losungen.	Mit p[...] saure[...] in [...] Lös[...]
127.	**Schwefelantimon.** Das krystallinische: schwarz; das amorphe: roth; Kermes und Crocus: braunroth; Sulphur aurat.: rothgelb.	Unlöslich.	In kochender HCl unter HS-Entwicklung löslich. Unlöslich aber zersetzbar, durch NO_5.	0	Löslich.	
128.	**Molybdänsäure.** Weiss.	Schwerlöslich.	Löslich. (Geglüht schwerlöslich.)	BlaueFärbung, später brauner Niederschlag.	Löslich und durch Säuren braun fällbar.	In sau[...] sung [...] nig [...] setzt [...] Nieder[...]
129.	**Molybdänsaure Salze.** a) Die der Alkalien	Löslich.	Zersetzbar, daher weisse Niederschläge, die in überschüssiger Säure löslich sind.	In neutralen Lösungen keine Veränderung, in sauren die Reaction wie bei freier Molybdänsäure.	=	In NO_5-[...] bei A[...] heit vo[...] Ak gel[...] bung o[...] lun[...]
	b) die übrigen Salze	Unlöslich.	Zersetzbar.	0	Beim Digeriren mit AmS löst sich die MoO_3 derSalze auf.	0
130.	**Schwefelmolybdän.** Braun. Molybdänglanz: röthlich bleigrau.	Unlöslich.	Schwer zersetzbar, daher fast unlöslich.	0	Löslich.	0
131.	**Chromoxyd.** Grün,	Unlöslich.	Fast unlöslich (namentlich nach dem Glühen).	0	0	0
	und **Chromoxydhydrat.** Hellviolett.	Unlöslich.	Löslich.	0	0	0
132.	**Chromoxydsalze.** a) Die neutralen Salze der SO_3 und ihre Doppelsalze; das NO_5-Salz, das ClH-das Ā-, T̄-Salz und Ō-Doppelsalze	Löslich.	Löslich.	0	Grüner Niederschlag von Oxydhydrat.	Grüner Nie[...] schlag.
	b) Alle basischen Salze, ferner das CO_2-, BO_3-, PO_5-, AsO_5-Salz und die pfirsichblüthrothe Modification des SO_3-Salzes	Unlöslich.	Löslich.	0	0	0

	Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
1	Löslich.	0	Schmelzbar, an der Luft SO_2 bildend, mit KaCy geschmolzen metallisches Sb gebend.	Beim Schmelzen mit salpetersauren Alkalien entstehen schwefelsaure und antimonsaure Salze. Das antimonsaure Natron ist unlöslich in einer Mischung aus Wasser und Weingeist.
r	Leicht löslich.	In saurer Lösung: rothbrauner Niederschlag.	Schmelzbar und sublimirbar.	Gibt in saurer Lösung mit wenig NaO, S_2O_2 versetzt und erwärmt sogleich tief dunkelblaue Färbung.
	0	„	Schmelzbar.	In den neutralen oder alkalischen Lösungen der MoO_3-Alkalien bewirken BaCl CaCl, PbO- und AgO-Salze weisse oder gelbliche Niederschläge, die in HCl oder NO_5 löslich sind.
	Zersetzbar.	0	0	
	Löslich.	0	Unschmelzbar, aber beim Rösten SO_2 entwickelnd und in MoO_3 übergehend.	Färbt die Löthrohrflamme lichtgrün.
	Löslich.	0	Unschmelzbar.	Mit salpetersauren, kohlensauren oder ätzenden Alkalien geschmolzen zu gelbem chromsaurem Alkali werdend. Die Boraxperle grün färbend.
	„	0	Wasser abgebend.	
	Hellvioletter, in überschüssigem KaO oder NaO löslicher, in Ak wenig löslicher Niederschlag.	0	Beim Glühen entstehen unlösliche basische Salze oder reines Oxyd.	Bezüglich der verschiedenen Modificationen des Chromoxyds und seiner Salze siehe Seite 656.
	Löslich.	0	Beim Glühen (mit Ausnahme des CO_2-Salzes) beständig.	

No.	Namen und Farben.	In Wasser.	Mit Salz- oder Salpetersäure.	Mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen.	Mit Schwefelammonium in neutr. oder alkal. Losungen.	Mit … säure in Lö…
133.	**Chromsäure.**	Löslich.	Beim Kochen mit HCl entwickelt sich Chlor.	Entfärbung unter Ausscheidung von S.	Fällung von hellgrünem Oxydhydrat und S.	
134.	**Chromsaure Salze.**					
	a) Die der Alkalien, der MgO und des CuO:	Löslich.	Löslich, mit HCl gekocht Cl entwickelnd.	Reduction zu Oxyd unter Ausscheidung von S.	Reduction und Fällung.	
	b) die übrigen:	Unlöslich.	Theils leicht, theils schwer löslich.	0	0	

Bemerkung: Die in den einzelnen Columnen verzeichneten Reactionen beziehen sich
dieselben durch Säuren u. s. w. aufgelöst worden, also chemisch verändert, da

-	Mit kaustischen Alkalien.	Mit Ferrocyankalium.	Beim Erhitzen.	Weiteres charakteristisches Verhalten.
er n.	Verbindung.	0	Schmelzbar, dann Zersetzung in Oxyd und freien O.	Zersetzt sich mit sehr vielen anorganischen und organischen Stoffen, namentlich beim Erwärmen.
	0	0	Schmelzbar. Das Ak-Salz zersetzt sich in Oxyd, Wasser und N.	Die CrO_3-Salze sind alle gefärbt. Sie werden durch Kochen mit Salzsäure unter Entwicklung von Chlor zersetzt.
	Das PbO-, ZkO-, Al_2O_3- und SbO_3-Salz sind löslich.	0	0	Beim Erwärmen mit HCl oder SO_3 und reducirenden Stoffen, z. B. HJ, S_2O_2, SnCl u. s. w., entsteht Cr_2O_3.

uf die in der I. Columne derselben Reihe stehenden unveränderten Stoffe. Sind
n der betreffenden Salze nachzusehen.

Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer Stoffe.

---

§. 1.

Eine qualitativ-chemische Untersuchung kann entweder

a) nur den Nachweis eines oder mehrerer bestimmten chemischen Stoffe, z. B. des Arsens, Quecksilbers, Eisens u. s. w. zur Aufgabe haben; oder

b) den Nachweis der Reinheit eines chemischen Stoffes, d. h. das Fehlen von anderen, zur chemischen Constitution desselben nicht gehörigen Substanzen; oder

c) es soll ein dem Untersuchenden unbekannter chemischer Körper geprüft, oder es sollen in einem Gemenge von chemischen Stoffen, deren Qualität nicht bekannt ist, die sämmtlichen darin befindlichen Bestandtheile nachgewiesen werden.

Auf die sub a) und b) vorkommenden Fälle ist in diesem Lehrche bei den einzelnen chemischen Stoffen, und in den vorstehenden bellen bereits hinreichende Rücksicht genommen, so dass hier nur ch der für die Fälle sub c) einzuschlagende Weg näher zu bezeichnen rig bleibt.

Es versteht sich von selbst, dass bei reinen, namentlich krystalliten chemischen Stoffen, sowohl Elementen als Verbindungen, der ssere Habitus, der Aggregatzustand, die Farbe, die Härte, weilen auch der Geruch und der Geschmack, also jene physikachen Eigenschaften des Stoffes, die, ohne dass Veränderungen an demben vorgenommen werden, durch die Sinne wahrnehmbar sind, für ie, welche diese Stoffe öfter zu sehen oder sich mit denselben zu be-

schäftigen Gelegenheit hatten, genügen, um über die Natur und Zusammensetzung der fraglichen Substanz sicher zu sein.

Allein diese physikalischen Merkmale reichen nicht, oder nur schwierig zur Diagnose hin, wenn die betreffenden Stoffe sich in anderen Verhältnissen, namentlich aber in Mischungen befinden, und es wird dann auch für den Geübtesten oft nicht mehr möglich, dieselben ohne Veränderungen der Mischung oder ohne Aenderungen der chemischen Zusammensetzung zu erkennen.

Wo daher nicht blos eine der oben sub *a)* und *b)* angedeuteten Fragen zu lösen ist, sondern wo die Untersuchung sich überhaupt auf das Ganze eines gegebenen Objectes und dessen Qualität erstrecken soll, da ist die Vornahme eines methodischen Ganges der Analyse unbedingt nöthig, wenn man bezüglich des Resultates der Analyse sicher sein will:

Ein für alle möglichen Combinationen und Mischungen selbst nur der anorganischen Stoffe passender Gang der Analyse lässt sich aber kaum feststellen, und es muss daher der Gang der Untersuchung je nach der Natur der Stoffe und nach der Qualität der in denselben vorhandenen chemischen Körper in der Regel modificirt werden. So wird man z. B. bei Untersuchung der Asche thierischer und vegetabilischer Substanzen in der Regel nicht nach Zinn, Blei, Wismuth, Gold u. s. w., noch in Mineralwässern nach Nickel-, Blei-, Platin-Verbindungen zu suchen haben; bei der Untersuchung von Ackererden, Silicaten u. s. w. nicht auf Wolfram, Molybdän, Vanadium, Silber und Gold Rücksicht zu nehmen haben u. s. w.

In dem Nachfolgenden sollen daher auch nur diejenigen Regeln angedeutet werden, welche behufs der Erreichung eines günstigen Resultates bei der Untersuchung der gewöhnlich vorkommenden chemischen Stoffe einzuhalten sind. Mutatis mutandis wird bei allen übrigen analogen Untersuchungen verfahren werden können, wofür überdiess in diesem Bande bei den einzelnen chemischen Elementen und deren analytischer Erkennung bereits die nöthigen Anhaltspunkte hinreichend gegeben sind.

I. Vorprüfung.

A. Die zu untersuchende Substanz ist im festen Zustande gegeben.

§. 2.

1. Man erhitzt einen kleinen Theil derselben in einer trocknen an einem Ende geschlossenen Glasröhre.

a) Die Probe bleibt unverändert: Abwesenheit sämmtlicher in den Tabellen als schmelzbar, sublimirbar u. s. w. bezeichneten Stoffe; ferner Abwesenheit organischer Combinationen und Wasser enthalhaltender Salze.

b) Es entwickeln sich Gase, und zwar:

Sauerstoff (erkennbar durch einen glimmenden Spahn): deutet auf Hyperoxyde des Mangans, Bleies u. s. w., chlorsaure oder salpetersaure Salze.

Schweflige Säure (erkennbar an dem Geruch u. s. w., vergl. Nr. 20 der Tabellen): deutet auf S_2O_2-, S_2O_5-, S_3O_5-, S_4O_5-Salze.

Kohlensäure (erkennbar nach Nr. 36 der Tabellen): deutet auf die kohlensauren Salze der schweren Metalloxyde.

Kohlenoxydgas (erkennbar durch die Fähigkeit mit blassblauer Flamme zu brennen): deutet auf organische Stoffe, namentlich Oxalsäure, Ameisensäure und deren Salze.

Kohlenwasserstoffe (mit hellleuchtender Flamme beim Anzünden verbrennend): organische Stoffe.

Untersalpetersäure (erkennbar an den gelbbraunen Dämpfen): deutet auf salpetersaure Salze der alkalischen Erden und schweren Metalloxyde.

Cyan (erkennbar an dem Geruch nach bittern Mandeln und an der Brennbarkeit mit violettrother Flamme): deutet auf dessen Verbindungen mit schweren Metallen.

Ammoniak (erkennbar nach Nr. 51 der Tabellen): deutet auf manche Ak-Salze, Cy-Verbindungen oder N-haltige organische Stoffe.

c) Es entwickeln sich Dämpfe, die sich theilweise an den kälteren Stellen der Glasröhre wieder verdichten.

Flüssige, braune, starkriechende Destillationsprodukte, als Dämpfe mit leuchtender Flamme brennend: organische Stoffe.

Flüssige, wasserhelle Tröpfchen, Papier feucht machend und schnell verdunstend: Wasser;

α) dieses Wasser reagirt permanent sauer auf Lakmuspapier: Wasser mit schwefliger oder Schwefelsäure;

β) es reagirt vorübergehend alkalisch: Wasser mit Ammoniak oder dem Ak ähnlichen flüchtigen Basen.

d) Es entwickeln sich Dämpfe, die sich an den kälteren Stellen der Glasröhre zu festen Stoffen condensiren:

Gelber Beschlag: Schwefel (vergl. Nr. 17), oder Schwefelarsen.

Rother Beschlag: Quecksilberjodid, Zinnober, Selen (im letzteren Falle zugleich Rettiggeruch).

Grauer oder schwarzer metallglänzender Beschlag: Quecksilber, Arsen (Knoblauchgeruch), Antimon, Jod (blauer Dampf).

Weisser Beschlag: Ammon-Salze; Hg_2Cl; HgCl, SbO_3, AsO_3, MoO_3, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure.

e) Die Probe verändert die Farbe, mit oder ohne Entwicklung flüchtiger Stoffe, und zwar

nur so lange sie heiss ist: Zinkoxyd, Zinnoxyd, Titansäure, Antimonsäure, Molybdänsäure werden gelb; Eisenoxyd, chromsaure Salze, Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd werden braun;

auch nach dem Erkalten: Cadmiumoxydhydrat, Chlorsilber werden braun; organische Stoffe schwarz, (Verkohlung); viele Krystallwasser enthaltende oder salpetersaure Salze des Fe, Mn, Ni, Co, Pb, Cu u. s. w. werden weiss oder nehmen eine gelbe bis schwarze Farbe an.

f) Die Probe schmilzt, mit oder ohne Entwicklung flüchtiger Stoffe: Salze der Alkalien und einige der alkalischen Erden, borsaure Salze, Molybdänsäure, Alaun; bei stärkerer Hitze: Blei, Wismuth, Antimon, Cadmium, Zink, Zinn u. s. w., im Falle dieselben als Metalle zugegen sind; überhaupt alle in den Tabellen als schmelzbar bezeichneten Stoffe. Die chlorsauren und salpetersauren u. s. w. Salze geben mit Kohlenpulver beim Schmelzen eine intensive Verbrennung.

2. Man behandelt eine kleine Probe der Substanz auf einem Grübchen der Kohle vor dem Löthrohre, nachdem man die feinpulverisirte Substanz vorher mit Soda (oder Soda und Cyankalium) gemischt hat.

a) Es geben metallische Körner: Blei-, Wismuth-, Kupfer-, Silber-, Zinn-, Gold-, Antimon-Verbindungen.

b) Es geben blos ein in der Schlacke vertheiltes, graues, metallisches Pulver: Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Platin-, Palladium-, Molybdän-Verbindungen.

c) Es geben einen Beschlag der Kohle und zwar:

weissen: Arsen-, Antimon-, Tellur-, Zink-Verbindungen;

gelben: Blei-, Wismuth-Verbindungen;

braunrothen: Cadmium-Verbindungen.

d) Es geben bei dem Schmelzen mit Soda einen Rückstand, der nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt: Schwefelverbindungen.

e) Die Probe zeigt während des Glühens mit Soda Knoblauchgeruch: Arsen-Verbindungen.

3. Man glüht eine kleine Probe der Substanz auf Kohle vor dem Löthrohr, nachdem man dieselbe mit einem Tropfen salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet hat.

a) Es geben blaue geschmolzene Gläser: phosphorsaure, borsaure und kieselsaure Alkalien.

b) Unschmelzbare blaue Massen: deuten auf phosphorsaure Erden, Thonerde und ihre Salze, Kieselsäure und kieselsaure Erden.

c) Fleischrother ungeschmolzener Rückstand: kann Magnesia oder Tantalsäure sein.

d) Brauner oder hellrother Rückstand: Baryt.

e) Grauer Rückstand: Beryllerde, Kalk, Strontian.

f) Grüner Rückstand: Zinkoxyd, Titansäure, Zinnoxyd, Antimonsäure, Niobsäure.

4. Man schmilzt an das, zu einem Oehr umgebogene Ende eines Platindrahtes eine klare Borax- oder Phosphorsalz-Perle, taucht mit der noch heissen Perle auf das feine Pulver der Probe, so dass ein geringer Theil daran hängen bleibt, und schmilzt die Probe mit der Perle schliesslich in der äussersten Spitze der Löthrohrflamme vollständig zusammen:

a) Die Perle ist nach dem Erkalten blau: Kobalt- oder Kupferoxyd.

b) Die Perle ist nach dem Erkalten grün: Chromoxyd oder Vanadinsäure.

c) Die Perle ist heiss gelb bis braunroth, nach dem Erkalten aber fast farblos: Eisenoxyd, Uranoxyd, Nickeloxyd, Blei-, Wismuth-, Antimonoxyd.

d) Die Perle ist nach dem Erkalten amethystfarbig: Manganoxyde, Didymoxyd, kobalthaltiges Nickeloxydul.

e) Die Perle ist heiss und kalt farblos und durchsichtig: Kalk-, Magnesia-, Thonerde-, Zink-, Kadmium-, Zinn-Verbindungen, im Falle nicht ein zu grosser Ueberschuss derselben verwendet wurde.

f) Die Perle ist weiss, emaillartig: Baryt-, Strontian- (und grössere Mengen von Zk-, Cd-, Pb-, Ca- und Mg-)Verbindungen.

g) Die zugesetzte Probe löst sich nicht oder kaum in der Perle auf: Kieselsäure, Zinnoxyd.

B. Die zu untersuchende Substanz ist im flüssigen Zustande.

§. 3.

Ist das zu untersuchende Object eine Flüssigkeit, so prüft man:

a) Die Reaction der Lösung. — Saure Reaction kann bedingt sein: durch die Anwesenheit freier Mineral- oder organischer Säuren, saurer Salze, mehrerer Ammoniak-Salze und Metallsalze. In einer sauer reagirenden Lösung können nicht vorhanden sein: freie oder kohlensaure Alkalien, keine Schwefelmetalle und keine neutralen kohlensauren Salze der Erden oder schweren Metalle. — Alkalische Reaction setzt stets die Anwesenheit freier oder kohlensaurer Alkalien oder deren Schwefelverbindungen, oder einiger phosphorsauren oder borsauren Salze der Alkalien voraus. Durch freie Alkalien können aber auch noch mehrere andere Metalloxyde wie Thonerde, Chromoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Antimonoxyd u. s. w. und die mit diesen verbundenen Säuren in der Lösung sich befinden; ebenso können durch die alkalisch reagirenden Schwefelmetalle der Alkalien die Schwefelmetalle der VI. und VII. Gruppe gelöst sein. Es können ferner entweder mittelst Cyankalium oder unter Vermittlung von Weinsäure, Citronensäure und vielen andern organischen Stoffen, z. B. der Albuminate, des Zuckers u. s. w. fast alle Metalloxyde und deren Salze in alkalischen Lösungen vorhanden sein. — Endlich ist noch zu erinnern, dass freie Borsäure neben saurer auch zugleich alkalische Reaction ergibt. — Neutrale Reaction zeigen in der Regel nur Flüssigkeiten, in denen die neutralen Salze der Alkalien oder alkalischen Erden vorhanden sind.

b) Man kocht einen Theil der Flüssigkeit im Glasröhrchen und beachtet, ob die Flüssigkeit sich trübt: doppelt kohlensaure Erden, manche Verbindungen der Phosphorsäure, Citronensäure oder Essigsäure, Albuminate, manche Auflösungen von Metallsalzen in Alkalien; oder ob sauer reagirende Dämpfe entweichen: flüchtige Säuren; oder ob Ammoniak ausgetrieben wird.

c) Man dampft einen kleinen Theil der Flüssigkeit zur Trockne ab, und beachtet ob bei starker Concentration saure Dämpfe (Schwefelsäure) entweichen; ob ein fester Rückstand verbleibt oder nicht, und ob dieser beim Glühen flüchtig ist, schmilzt, verkohlt u. s. w.

d) Wird die Flüssigkeit durch Zumischung von destillirtem Wasser trüb, so kann dieses auf die Anwesenheit von Wismuth-.

Antimon- oder Zinn-Verbindungen (vergl. Nrr. 91, 122 und 116) oder auch auf weingeistige Lösungen harziger Stoffe hinweisen.

e) Endlich können auch Farbe, Geschmack und Geruch der Flüssigkeit häufig Aufschlüsse über die darin gelösten Stoffe liefern.

II. Auflösung fester Stoffe.

§. 4.

Von der fein pulverisirten Probe nimmt man etwa einen halben Theelöffel voll in ein Glasröhrchen, übergiesst mit der 10fachen Menge destillirten Wassers, schüttelt um und erhitzt bis nahe zum Kochen.

a) Die Probe löst sich dabei entweder ganz auf: Leicht in Wasser lösliche Stoffe.

b) Sie löst sich anscheinend gar nicht· In Wasser schwer- oder unlösliche Stoffe.

c) Sie löst sich theilweise: Mischung von löslichen und schwer oder unlöslichen Stoffen.

Sollte man im Zweifel sein, ob Wasser überhaupt etwas aufgelöst habe oder nicht, so giesst man das mit der Probe erwärmte Wasser auf ein Filter und prüft einige Tropfen des Filtrats durch Verdampfen auf einem Platinblech oder in einem Uhrglase, ob dieselben einen fixen Rückstand hinterlassen. Ebenso ist es nöthig, die erhaltene Lösung zu filtriren, wenn nur ein Theil des festen Körpers sich löste, oder im Falle die Lösung nicht ganz klar ist. Im ersteren Falle wiederholt man das Auskochen mit neuem destillirtem Wasser, bis dasselbe nichts mehr oder nur Spuren des Stoffes löst. Die sämmtlichen erhaltenen wässrigen Auszüge werden vereinigt. Sollte sich aus denselben beim Erkalten Krystalle abscheiden, so kann dieses von in kaltem Wasser schwer löslichen Stoffen, namentlich vom Chlorblei, saurem weinsaurem oder oxalsaurem Kali u. s. w. herrühren, auf die sodann bei der Prüfung der Lösung speciell zu achten ist.

Endlich überzeugt man sich noch, ehe man weiter geht, ob die wässrige Lösung neutral, sauer oder alkalisch reagirt. Vgl. oben §. 3. a). Bleibt bei dieser Behandlung ein in Wasser unlöslicher Rückstand, oder löst sich überhaupt gar nichts auf, so geht man zu IV. §. 21 d. h. zur Behandlung mit Säuren über.

III. Untersuchung der wässrigen Lösung.

A. Prüfung auf die Basen.

I. Prüfung mit Salzsäure.

§. 5.

Man versetzt einen Theil der Auflösung mit Salzsäure, und zwar im Falle ein Niederschlag entsteht mit so viel derselben, bis keine weitere Zunahme der Ausscheidung mehr zu bemerken ist, setzt dann noch 10—12 Tropfen der Säure im Ueberschuss hinzu und erwärmt gelinde. — Entsteht keine Fällung, so geht man zu II. §.7 über.

Ein entstehender weisser Niederschlag kann bedingt sein durch die Anwesenheit von:

a) Silber; vergl. Nr. 112. c. der Tabellen.

Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich.

b) Quecksilberoxydul; vergl. Nr. 106 der Tabellen.

Der Niederschlag wird durch Ammoniak schwarz.

c) Blei im Falle die Lösung nicht zu verdünnt ist; vgl. Nr. 100 der Tabellen.

Er wird durch Ammoniak nicht verändert.

Ausser den ebengenannten 3 Stoffen können durch den Salzsäure-Zusatz noch angezeigt werden:

d) Weinsaures Antimonoxyd-Kali: der entstehende weisse Niederschlag ist im Ueberschuss der HCl löslich. Vergl. Nr. 122.

e) Unterschwefligsaure Salze: weisse milchige Trübung und Entwicklung von schwefliger Säure. Vgl. Nr. 22.

f) Die mehrfach Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden: milchige Trübung und Entwicklung von HS. Vgl. Nr. 24.

g) Cyan-Doppelverbindungen: Entwicklung von Blausäure und Fällung weisser oder gefärbter Niederschläge. Vergl. Nr. 14 und 15.

h) Schwefelsalze der Gruppen VI. und VII. der Metalle, sowie des Arsens, Tellurs und Selens. Braune, orangefarbene oder gelbe Niederschläge, meistens bei gleichzeitiger Entwicklung von HS.

i) Molybdänsäure oder wolframsaure Alkalien: Weisse Niederschläge der betreffenden Säurehydrate, wovon MoO_3 in überschüssiger HCl löslich ist, WoO_3 dagegen nicht.

Endlich kann noch in concentrirten Lösungen

k) der borsauren, kieselsauren, benzoesauren Salze, und in Auflösungen von Thonerde in Alkalien eine weisse krystallinische oder amorphe Fällung und

l) in jodsauren Salzen eine braune Fällung oder Färbung entstehen.

Die Erkennung dieser sämmtlichen Stoffe ist durch das, im Texte des Buches oder in den Tabellen darüber Mitgetheilte, nicht schwierig.

Weiter ist noch bei der Einwirkung der Salzsäure auf etwa sich entwickelnde Gase Rücksicht zu nehmen und zwar auf:

Kohlensäure: geruchlos; vergl. Nr. 36 der Tabellen.

Schweflige Säure: stechender Geruch; vgl. Nr. 20 d. Tab.

Schwefelwasserstoff: Geruch nach faulen Eiern; vgl. Nr. 20 d. T.

Blausäure: Geruch nach bittern Mandeln; vgl. Nr. 13 d. Tab.

deren Entwicklung auf die Anwesenheit betreffender Verbindungen schliessen lässt.

Trennung eines gemischten Niederschlags.

§. 6.

Zur Trennung des durch Salzsäure erhaltenen Niederschlags, im Falle man es mit gemischten Stoffen zu thun hat, und zur Nachweisung der einzelnen etwa darin vorhandenen Stoffe kann man folgendes Verfahren einschlagen:

a) Man spritzt den auf dem Filter befindlichen ausgewaschenen Niederschlag in eine Porzellanschaale, setzt eine verhältnissmässige Menge destillirten Wassers zu und kocht.

Löst er sich vollständig auf und gibt die erhaltene Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, so war es nur Chlorblei. Pb

b) Bleibt ein Theil desselben oder das Ganze ungelöst, so giesst man das Wasser ab, wäscht, im Falle Blei anwesend ist, noch einigemal mit warmem destillirtem Wasser aus, und übergiesst den Rückstand mit kaustischen Ammoniak.

Er löst sich darin nicht oder nur theilweise auf, nimmt aber eine schwarze Farbe an: Quecksilberchlorür. Hg_2O.

c) Man filtrirt die ammoniakalische Flüssigkeit von der etwa anwesenden schwarzen Quecksilberverbindung ab, und setzt dem Filtrate so viel Salpetersäure zu, dass dasselbe eine stark saure Reaction annimmt. Entsteht hierbei eine weisse, beim Schütteln käsige Flocken bildende Ausscheidung, so deutet dieses auf Chlorsilber. Ag.

d) Das etwa gefällte basische Chlorantimon wird in überschüssig zugesetzter Salzsäure gelöst, und ist daher in dem Filtrate des HCl-Niederschlages enthalten, wo es dann bei weiterer Untersuchung mittelst HS nachgewiesen wird.

e) Lösliche S_2O_2-Salze können neben PbO-, AgO- und Hg_2O-Salzen nicht vorhanden sein, da sie sich gegenseitig zersetzen. Sind sie bei Abwesenheit dieser 3 Metalle zugegen, so dient zu ihrer Diagnose das sub Nr. 22 der Tabellen angegebene Verhalten.

f) Das Gleiche gilt für die löslichen Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden. Diese können nur in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten vorhanden sein.

g) Cyan- oder Ferrocyan-Verbindungen, die durch Salzsäure gefällt werden, können nur in einer alkalisch reagirenden Lösung zugegen sein. Im ersteren Falle entwickelt sich meistens bei der Fällung durch Salzsäure der Geruch nach Blausäure. Der entstehende Niederschlag kann durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt und im Falle er nicht Silber enthält, gelöst werden. Oder man glüht ihn mit einer Mischung aus 3 Thl. schwefelsaurem und 1 Thl. salpetersaurem Ammoniak, wobei alles Cyan als Cyanammonium entweicht (Vorsicht dabei!) und hat dann im Rückstande die Basen als schwefelsaure Salze.

Von Ferrocyan-Verbindungen kann höchstens Ferrocyanblei oder Ferrocyanzink in der wässrigen Lösung vorhanden sein. Um die Metalle derselben zu erkennen, kann dieselbe Behandlung, wie sie eben geschildert wurde, angewendet werden.

h) Die aus den metallischen Schwefelsalzen durch Säuren niederfallenden Schwefelmetalle werden nach §. 8. a. S. 760 geprüft. In einer durch Wasser bewirkten Auflösung fester Stoffe wird ausser Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelarsen in der Regel kaum ein anderes Schwefelmetall vorkommen.

i) Die Untersuchung auf MoO_3 und WoO_3 wird höchst selten in einer wässrigen Lösung stattzufinden haben. Die Erkennung derselben ist nach den §§. 830 und 852 des Buches nicht schwierig.

k) und l) Auch für die Erkennung der sub k und l auf S. 756 u. 757 aufgeführten, nur in seltenen Fällen zur Ausscheidung durch Salzsäure kommenden Stoffe wird auf die betreffenden §§. des Buches, oder die Tabellen verwiesen.

II. Prüfung mit Schwefelwasserstoff.

§. 7.

Nachdem man der wässrigen Lösung Salzsäure zugesetzt und im Falle Salzsäure einen Niederschlag gegeben hat, denselben abfiltrirt hat, setzt man einer Probe der Flüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser in ziemlicher Menge zu, schüttelt um, erwärmt gelinde, und setzt hierauf noch eine neue Quantität Schwefelwasserstoff hinzu. — Im Falle hierbei die Flüssigkeit keine Veränderung zeigt, selbst nicht nach dem Kochen und abermaligen Zusatz von Schwefelwasserstoff, geht

ıan zu III. §. 12. über. Entsteht aber eine Ausscheidung, so leitet ıan, wenn man es mit einem Gemische mehrerer Stoffe zu thun hat, o lange Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung, bis ine kleine Probe derselben, nach dem Filtriren mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, keine Farbenveränderung ıehr erleidet, d. h. bis alles durch Schwefelwasserstoff ällbare dadurch vollständig niedergeschlagen ist.

Bei dieser Behandlung können folgende Metalloxyde angezeigt oder ls Schwefelmetalle gefällt werden:

a) Eisenoxyd: durch eine weisse Trübung von sich ausscheidendem Schwefel.

b) Chromsäure: durch weisse Trübung von ausscheidendem Schwefel und Uebergang der ursprünglich rothen oder gelben Farbe der Lösung in eine grüne.

Auch saure Lösungen der Vanadinsäure scheiden dabei S aus, färben sich aber blaugrün.

c) Kadmiumoxyd: gelber Niederschlag, vgl. Nr. 88 d. Tab.

d) Wismuthoxyd: brauner Niederschlag, vgl. Nr. 92 - -

e) Kupferoxyd. schwarzer Niederschlag, vgl. Nr. 97 - -

f) Bleioxyd: schwarzer Niederschlag, vgl. Nr. 103 - -

Die Niederschläge von c) bis incl. f) sind in kochender Salpetersaure löslich oder zersetzbar, und die dabei entstehenden Auflösungen eigen, nachdem die überschüssige Säure durch Abdampfen verjagt ist, ie Reactionen der betreffenden Metallsalze. S. Nr. Nr. 87, 91, 96 und 00 der Tabellen.

g) Quecksilberoxyd: erst weisse Trübung, bei mehr Schwefelwasserstoff durch Gelb in Braun übergehend, schliesslich schwarzer Niederschlag. Vergl. Nr. 109.

Der Niederschlag des Quecksilbersulfids ist, nachdem derselbe durch Vaschen von anhaftender Salzsäure befreit wurde, in kochender Salpeersäure unlöslich, aber leicht löslich in Königswasser. Die abgedampfte ösung gibt die Reactionen der HgO-Salze: vgl. Nr. 108 a.

h) Zinnoxydul: brauner Niederschlag, vgl. Nr. 119 a.

i) Zinnoxyd: gelber Niederschlag, vgl. Nr. 119 b.

k) Antimonoxyd: orangerother Niederschlag, vgl. Nr. 127.

l) Antimonsäure: rothgelber Niederschlag, vgl. Nr. 127.

m) Molybdänsäure: hellbrauner Niederschlag und blaue Färbung der Lösung, vgl. Nr. 130.

n) Arsenige Säure: gelber Niederschlag: löslich in kohlensaurem Ammoniak, vgl. Nr. 32.

o) Arsensäure: gelber, erst nach längerem Behandeln mit HS entstehender, in kohlensaurem Ammoniak und Aetzammoniak

mit Hinterlassung von Schwefel löslicher Niederschlag, vergl. Nr. 33 und 34.

Die durch Schwefelwasserstoff in den Lösungen der Metalloxyde von h) bis incl. o) bewirkten Niederschläge sind sämmtlich beim Digeriren mit Schwefelammonium, Schwefelkalium oder Schwefelnatrium löslich, und werden aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säuren wieder als Schwefelmetalle gefällt.

Ausser diesen bei den gewöhnlichen Untersuchungen häufiger vorkommenden Metalloxyden können noch durch Schwefelwasserstoff aus einer wässrig-salzsauren Lösung gefällt werden:

Selenige Säure: als rothgelbes Schwefelselen. Vgl. §. 226.

Tellursäure: als schwarzes Schwefeltellur. Vgl. §. 228.

Palladiumoxydul und Oxydsalze: als schwarzes Palladiumsulfür. Vgl. §. 685.

Osmium-, Rhodium- und Rutheniumoxydsalze: schwarzbraun. Vergl. §. 690, 695 und 704.

Platin- und Iridium-Salze: als schwarzbraune Sulfüre. Vgl. §. 721 und 737.

Goldsalze: als schwarzbraunes Goldsulfür. Vgl. §. 757.

Unter diesen fallen die Platinmetalle nur sehr langsam durch Schwefelwasserstoff nieder, und sie sowohl als alle übrigen hier aufgeführten Schwefelmetalle, mit Ausnahme des Palladiumsulfürs und der Schwefelverbindungen des Osmiums, Rhodiums und Rutheniums sind in alkalischen Schwefelmetallen beim Digeriren löslich.

Trennung des Schwefelwasserstoffsniederschlags.

§. 8.

Zur qualitativen Trennung und Diagnose der einzelnen oben sub c bis inclus. o aufgeführten, in dem Schwefelwasserstoffniederschlage vorhandenen Stoffe, dient folgendes Verfahren:

a) Man digerirt einen Theil oder, im Falle die Menge des erhaltenen Niederschlags nicht zu gross ist, die ganze Quantität des mit destillirtem Wasser gut ausgewaschenen Schwefelwasserstoffniederschlages mit gelbem Schwefelammonium oder, im Falle Kupfer anwesend und Quecksilber abwesend ist, mit Schwefelnatrium-Lösung.

Bei dieser Behandlung gehen die etwa anwesenden Schwefel-Verbindungen der oben sub h bis o aufgeführten Stoffe in Lösung, während die sub c bis incl. g verzeichneten ungelöst bleiben.

Man filtrirt die Auflösung von einem etwa ungelöst gebliebenen Antheil ab, wäscht das Filter mit noch etwas Schwefelammonium haltigem Wasser aus, und setzt dem Filtrat Salzsäure in geringem Ueberschuss zu.

α) Entsteht hierbei nur eine rein weisse milchige Trübung, so

ist kein in Schwefelammonium lösliches Schwefelmetall, also keiner der sub h bis o aufgeführten Stoffe zugegen, und man geht zu II. b über.

β) Ist aber der durch Salzsäure entstehende Niederschlag gefärbt, so kann bei rein gelber Färbung Arsen oder Zinn, bei orangerother Färbung Antimon und bei bräunlicher Färbung Molybdän zugegen sein.

Gold, Platin und Iridium, ferner Tellur würden, in gleicher Weise behandelt, ebenfalls braun oder schwarz, Selen rothgelb niederfallen.

Zur Erkennung von Arsen, Zinn, Antimon und Molybdän dient Folgendes:

α) Wird der durch Salzsäure entstandene Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, so löst sich fast nur Schwefelarsen auf, welches nach dem Filtriren aus der Lösung durch Zusatz von Salzsäure rein gelb gefällt wird. In zweifelhaften Fällen vergl. Seite 218. As.

β) Der nach Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak verbleibende Rückstand besitzt, im Falle Antimon zugegen ist, und kein oder wenig Molybdän, eine mehr oder weniger rothe Färbung. Er wird mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss gekocht. Zinn und Antimon lösen sich dabei auf, während etwa vorhandenes Schwefelmolybdän ungelöst bleibt. Mo.

γ) Die erhaltene salzsaure Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure bis auf ein Dritttheil verdampft, einige Tropfen concentrirter Weinsäure-Lösung zugesetzt und hierauf mit Aetznatron-Lösung im Ueberschuss versetzt. Ist nur Antimon zugegen, so löst sich der anfänglich entstandene Niederschlag im Ueberschuss des Alkalis vollständig auf. Ist Zinn zugegen, so löst sich der Niederschlag im Ueberschuss des Natrons nicht vollständig auf.

δ) Hat sich der Niederschlag nicht oder nur theilweise im überschüssigen Aetznatron gelöst, so filtrirt man das Ungelöste ab, wäscht es auf dem Filter mit Wasser sorgfältig aus und löst es dann in Königswasser. Die Lösung bis nahe zur Syrupsdicke verdampft gibt sodann auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser und Erwärmen schmutzig gelbes Schwefelzinn. Sn.

ε) Die abfiltrirte alkalische, das Antimonoxyd enthaltende Lösung wird mit Salzsäure schwach sauer gemacht und der Flüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss zugesetzt. Ist Antimon zugegen so färbt sie sich rothgelb und gibt bei gelindem Erwärmen orangefarbene Flocken von Antimonsulfür. Sb.

Im Falle die ursprüngliche Flüssigkeit Kupfer enthält, und wegen etwa vorhandenen Quecksilbers kein Schwefelnatrium zur Lösung der vorstehenden Schwefel-

metalle angewendet werden konnte, kann dem Arsen-Niederschlag und dem des Zinns eine Spur dieses Metalls sich beimischen, wodurch deren Farbe etwas modificirt wird.

§. 9.

b) Ein nach dem Digeriren des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium auf dem Filter verbliebener, unlöslicher, mit destillirtem Wasser gut ausgewaschener Rückstand wird mit concentrirter reiner Salpetersäure gekocht, nachdem man denselben vom Filter herunter in ein Porzellanschälchen gebracht hat.

α) Löst er sich dabei, bis auf etwas harzigen, grau oder gelblich auf der Oberfläche schwimmenden Schwefel auf, so ist damit die Abwe-
Hg. senheit von Quecksilberoxyd bewiesen. Löst er sich dagegen nicht und bleiben schwere, am Boden des Gefässes sich ansammelnde, auch nach nochmaligem Kochen mit neuer Salpetersäure unlöslich bleibende schwarze Flocken, so sind dieselben Schwefelquecksilber. Vergl. Nr. 109.

β) Die durch kochende Salpetersäure erhaltene Auflösung kann enthalten: Cadmium, Wismuth, Kupfer, Blei. Zu deren Auffindung dampft man zuerst den Ueberschuss der Salpetersäure möglichst ab, und setzt der concentrirten salpetersauren Lösung etwas verdünnte Schwefelsäure zu, erwärmt und lässt einige Zeit stehen. Bildet sich ein feinpulveriger weisser Niederschlag, so ist derselbe schwefel-
Pb. saures Bleioxyd. Vergl. Nr. 100. Man setzt dann so viel Schwefelsäure hinzu, dass alles Blei gefällt wird.

γ) Man decanthirt oder filtrirt die übrige Flüssigkeit von dem abgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyd ab, und setzt derselben Ammoniak im Ueberschuss zu. Entsteht dadurch, gleichgültig ob die Flüssigkeit eine blaue Farbe annimmt oder nicht, ein weisser, im überschüssigen Ammoniak unlöslicher Niederschlag, so kann
Bi. derselbe von Wismuthoxydhydrat bedingt sein. Man filtrirt denselben ab und prüft ihn nach Nr. 90.

δ) Hat sich durch den Zusatz des überschüssigen Ammoniaks die Flüs-
Cu. sigkeit blau gefärbt, so rührt dieses von Kupferoxyd her. Man überzeugt sich noch sicherer von dessen Anwesenheit, wenn ein Theil der ammoniakalischen Flüssigkeit, mit Essigsäure angesäuert und mit Ferrocyankaliumlösung versetzt, einen Stich ins Bräunliche oder bei grösseren Mengen von Kupfer einen bräunlich oder röthlich gefärbten Niederschlag gibt.

ε) Um auf Cadmium zu prüfen, versetzt man die ammoniakhaltige, vom Wismuth abfiltrirte Flüssigkeit mit so viel Cyankalium, dass eine etwaige blaue Färbung derselben verschwindet. Man setzt darauf Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss zu und erwärmt. Entsteht ein gelber Niederschlag, so ist Cadmium vorhanden. Vergl. Nr. 88. Cd.

III. Fällung mit Ammoniak und Schwefelammonium.

§. 10.

Die von den in I. und II. erhaltenen Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit, oder im Falle Schwefelwasserstoff und Salzsäure keine Fällung hervorgebracht haben, die von diesen Proben restirende Lösung wird mit Ammoniak neutral oder schwach alkalisch gemacht, und gleichgültig ob dadurch eine Fällung bewirkt wurde oder nicht, mit so viel Schwefelammonium versetzt, bis die Flüssigkeit nach dem Filtriren mit neuem Schwefelammonium versetzt sich nicht mehr verändert. Man filtrirt hierauf den ganzen, mit Schwefelammonium entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn auf dem Filter mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt werden, gut aus. Das Filtrat bewahrt man für die Proben sub IV. auf. Ebenso geht man, im Falle keine Fällung eintritt, zu IV. über.

In einer wäsrigen Lösung können durch dieses Verfahren gefällt werden:

a) Thonerdehydrat: weiss, vgl. Nr. 66.
b) Chromoxydhydrat: grün, vgl. Nr. 131.
c) Zinkoxyd als Schwefelzink: weiss, vgl. Nr. 84.
d) Kohaltoxydul als Schwefelkobalt: schwarz, vgl. §. 506.
e) Nickeloxydul als Schwefelnickel: schwarz, vgl. §. 518.
f) Eisenoxyd und Eisenoxydul als Schwefeleisen: schwarz, vgl. Nr. 78.
g) Manganoxydul als Schwefelmangan: fleischroth, vgl. Nr. 69.

Ausserdem die seltener vorkommenden Stoffe:

Uranoxyd und Uranoxydul: schwarzbraun, vgl. §. 494.
Tantalsäure, Titansäure, Niobsäure, weiss, vgl. §. 914 u. 920.
Ceroxydul, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Yttererde, Erbiumoxyd, Terbiumoxyd, Zirconerde, Beryllerde, Thonerde, sämmtlich weiss, vgl. die betreffenden §§. des Buches.

War die Lösung jedoch eine mit Salzsäure bereitete, so können auch noch die phosphorsauren und oxalsauren Salze des Kalks, Baryts und Strontians, sowie die phosphorsaure Ammoniakmagnesia als weisse Niederschläge und Vanadium als braunes Schwefelvanadium gefällt worden sein. Vergl. hierüber die betreffenden Nrn. der Tabellen und die Abtheilung IV. „in Wasser unlösliche Stoffe".

Trennung des Schwefelammoniumniederschlags.

§. 11.

Zur qualitativen Trennung und Erkennung der einzelnen oben sub a—g aufgeführten, gewöhnlicher vorkommenden Stoffe kann folgendes Verfahren eingeschlagen werden:

1. Man übergiesst den auf dem Filter befindlichen ausgewaschenen Niederschlag mit mässig verdünnter kalter Salzsäure. Dabei lösen sich mit Ausnahme des Schwefelkobalts und Schwefelnickels alle übrigen auf und sind daher in dem Filtrate enthalten.

a) Man prüft einen kleinen Theil des unlöslichen schwarzen Rückstandes mittelst einer Boraxperle vor dem Löthrohre. Färbt sich dieselbe
Co. blau, so ist Kobalt vorhanden. Vergl. §. 506. k.

b) Auf die Anwesenheit von Nickel wird man schon dadurch geführt, dass die von dem Schwefelammonium-Niederschlage abfiltrirende Flüssigkeit bräunlich gefärbt ist, und dass bei Abwesenheit von Kobalt
Ni. die Boraxperle in der Oxydationsflamme heiss violett, kalt blassrothbraun gefärbt erscheint und in der Reductionsflamme trübe und graulich wird. — Endlich kann man sich auch der S. 424 angegebenen Methode bedienen, um Nickel neben Kobalt zu entdecken.

2. Die erhaltene salzsaure Auflösung dampft man zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure und des Schwefelwasserstoffs etwas ein, neutralisirt dann nahezu mit Ammoniak und kocht die mit vielem Wasser verdünnte Lösung unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen einer concentrirten Auflösung von unterschwefligsaurem Natron, und von essigsaurem Natron.

Dabei trübt sich die Flüssigkeit unter Entweichen von schwefliger Säure. Ist aber Thonerde oder Chromoxyd in der Lösung, welches letztere bei nicht zu geringer Menge schon durch die grüne Farbe der Lösung angedeutet wird, so fallen beide in Flocken, und zwar weissen, wenn blos Thonerde, grünen, wenn auch Chromoxyd zugegen ist, nieder. Nachdem man etwa $^1/_4$ Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht hat, filtrirt man einen kleinen Theil und prüft

das Filtrat, ob auf Zusatz von unterschwefligsaurem Natron beim Kochen noch eine flockige Ausscheidung stattfindet. Ist dieses der Fall, so muss das Ganze noch weiter unter Zusatz von unterschwefligsaurem Natron gekocht werden. Findet dagegen nur eine opalisirende milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel statt, so ist die völlige Abscheidung von Chromoxyd und Thonerde, falls genug mit Wasser verdünnt war, vollendet. Man filtrirt nun das Ganze und wäscht es auf dem Filter mit etwas Wasser aus. Im Falle der Niederschlag rein weiss ist, enthält er nur Thonerde. Hat er aber eine grüne Färbung, so ist er entweder nur Chromoxyd oder ein Gemenge von Chromoxyd und Thonerde.

Um in diesem Falle die Thonerde zu erkennen, löst man den Niederschlag in kaustischem Kali oder Natron, verdünnt mit Wasser und kocht eine Zeit lang. Dabei scheidet sich das Chromoxyd unlöslich ab, während die Thonerde gelöst bleibt und nach abfiltrirtem Chromoxyd durch Salzsäure im Ueberschuss und nachherigen Zusatz von Ammoniak gefällt wird. Beide Niederschläge können auf trocknem Wege nach Nr. 65 und Nr. 131 näher geprüft werden. Cr. Al.

3. Das Filtrat von 2. kann noch Zinkoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul (nebst Spuren von Kobalt und Nickel) enthalten. Man dampft es etwas ein, setzt, im Falle noch nicht genug essigsaures Natron vorhanden ist, noch etwas desselben zu, lässt erkalten, giesst die Flüssigkeit in ein Glasröhrchen und versetzt sie langsam mit Schwefelwasserstoffwasser, indem man dabei öfter umschüttelt. Entsteht hierbei eine weisse Trübung, so setzt man so lange Schwefelwasserstoffwasser zu, als die Trübung nach dem Umschütteln noch rein weiss erscheint, und filtrirt. Die weisse Trübung, die beim Umschütteln weisse Flocken liefert, deutet auf die Anwesenheit von Zink. Man prüft den erhaltenen Niederschlag nach Nr. 84. Zk.

4. Die vom Zinkniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, eine dabei entstehende Trübung durch Zusatz von etwas Salpetersäure beseitigt, schliesslich Aetznatron in geringem Ueberschuss hinzugesetzt und filtrirt. Im Filtrate ist der Rest des Zinks enthalten, während Eisen und Mangan, wenn sie vorhanden sind, auf dem Filter bleiben. — Man prüft ein Theilchen des Niederschlags in der Boraxperle, oder durch Schmelzen mit salpetersaurem Alkali auf Mangan (vergl. Nr. 68), den Rest durch Auflösen in Salzsäure und Zusatz von Ferrocyankalium oder Rhodankalium auf Eisen. Vergl. Nr. 76 und 77 der Tabellen. Mn. Fe.

(Ob das Eisen als Oxydul- oder als Oxydsalz anwesend sei, kann durch Prüfung der ursprünglichen Flüssigkeit nach Nr. 76 und Nr. 77 ermittelt werden.)

IV. Fällung mit kohlensaurem Ammoniak, Salmiak und Aetzammoniak.

§. 12.

Die von den Versuchen sub I., II. und III. restirende Flüssigkeit, oder, im Falle die in diesen Rubriken angegebenen Proben ohne Reaction geblieben sind, ein neuer Theil der wässrigen ursprünglichen Auflösung, wird mit Salmiaklösung, dann kohlensaurem Ammoniak und etwas Aetzammoniak versetzt und gelinde erwärmt.

Entsteht hierbei keine Ausscheidung, so sind Kalk, Strontian und Baryt nicht, oder höchstens nur in Spuren vorhanden. (Man prüfe in diesem Falle noch ein Theilchen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und eine zweite Probe mit oxalsaurem Ammoniak.) Man geht, wenn keine Fällung eintritt, zu V. über.

Entsteht aber eine Ausscheidung, so kann dieselbe Kalk, Strontian oder Baryt anzeigen. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, hebt das Filtrat für die Prüfung sub V. auf, löst den Niederschlag für sich in wenig Salzsäure haltigem Wasser und macht zur qualitativen Trennung und Unterscheidung folgende weitere Proben mit der erhaltenen Lösung:

a) Zu einem Theilchen der salzsauren Lösung setzt man Gypssolution:
Ba Entsteht dadurch sogleich eine weisse Trübung, so ist Baryt vorhanden; entsteht dieselbe erst nach längerem Stehen, so rührt sie
Sr. von Strontian her. Entsteht auch nach längerem Stehen keine Trübung, so ist weder Baryt noch Strontian vorhanden, und es rührt mithin der durch kohlensaures Ammoniak entstandene Niederschlag nur von Kalk her.

b) Eine zweite Portion der salzsauren Lösung versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, im Falle eine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt oder Strontian erfolgt, diese ab (nachdem man allmählig so viel Schwefelsäure zugesetzt hat, dass aller Baryt und Strontian niedergeschlagen wurde) und prüft das Filtrat, oder im Falle kein Baryt und Strontian gefällt wurden, die schwefelsäure-
Ca. haltige Flüssigkeit mit Ammoniak und Oxalsäure auf Kalk. Vergl. Nr. 62.

c) Um endlich, im Falle Baryt und Strontian nebeneinander vorhanden sind, letzteren zu erkennen, wird der in b) durch Schwefelsäure erhaltene Niederschlag nach gutem Auswaschen mit kohlen-

saurem Ammoniak digerirt, hierauf filtrirt und gut ausgewaschen. Man übergiesst den auf dem Filter gebliebenen Rückstand mit einer warmen Mischung aus Salzsäure und Weingeist und zündet das Filtrat in einem flachen Schälchen an. Im Falle Strontian zugegen Sr. ist, brennt der Weingeist mit schön rother Flamme, und der nach dem Abbrennen des Weingeistes in dem Schälchen zurückbleibende, in wenig Wasser gelöste Rückstand gibt mit Schwefelsäure eine Ausscheidung.

V. Prüfung auf Magnesia, Kali und Natron.

§. 13.

Das von dem Niederschlage in IV. stammende Filtrat oder im Falle durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak keine Ausscheidung erfolgte, die mit etwas Oxalsäure versetzte, und von einer etwaigen Trübung, nach gelindem Erwärmen durch Filtration befreite Flüssigkeit behandelt man in folgender Weise:

a) Zu einem Theilchen derselben setzt man phosphorsaures Natron und noch etwas kaustisches Ammoniak, und schüttelt die Flüssigkeit oder rührt sie mit einem Glasstabe, wobei man im letzteren Falle mit dem Glasstabe die Wandungen des Gläschens reibt. Entsteht hierbei eine krystallinisch körnige Ausscheidung, oder (bei geringen Mengen) an den geriebenen Stellen des Glases ein Ansatz krystallinischer Theilchen, so ist Magnesia zugegen. Vgl. Nr. 64. Mg.

b) Den Rest der Flüssigkeit dampft man zur Trockne ein und glüht, um die Ammoniak-Salze zu verflüchtigen.

aa) Wurde durch den Versuch sub a. keine Magnesia gefunden, so braucht man einfach nur den etwa verbleibenden Glührückstand mit wenig Wasser anzufeuchten, dann Weingeist zuzusetzen, denselben anzuzünden und die Färbung der Flamme zu beobachten.

Ist die Flamme rein violett, so ist nur Kali zugegen.

Ist dieselbe gelb, so ist Natron anwesend, allein neben Na. demselben können noch Kali und Lithion zugegen sein.

Zur Prüfung auf Kali und Lithion versetzt man einen Theil der concentrirten, von dem Weingeistversuch verbleibenden Lösung mit Weinsäure oder Platinchlorid. Ein entstehender Niederschlag zeigt Kali an. Vergl. Nr. 54. — Den Rest dieses Rückstandes Ka.

kann man noch mit antimonsaurem Kali auf Natron prüfen. Vgl. Nr. 56.

Sollte auch auf Lithion zu prüfen sein, so geschieht dieses am besten dadurch, dass der Glüh-Rückstand, im Falle Schwefelsäure oder Phosphorsäure anwesend sind, zuerst mit Chlorbaryum von denselben befreit, dann eingedampft, mit einer Mischung aus Alkohol und Aether extrahirt, und die erhaltene Lösung von Chlorlithium dann nach §. 381 geprüft wird.

bb) Ist dagegen Magnesia durch den Versuch V. a. als vorhanden nachgewiesen worden, so kann erst nach völliger Entfernung derselben auf die Alkalien geprüft werden. Zu diesem Behufe wird ebenfalls zur Trocke verdampft und geglüht, der erhaltene Rückstand in Wasser gelöst und mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, gekocht und filtrirt. Aus dem Filtrate entfernt man den gelösten Baryt mit kohlensaurem und Aetzammoniak, kocht, filtrirt, dampft zur Trockne ein, setzt ein paar Tropfen Salzsäure zu und glüht. Bleibt ein fixer Rückstand, so behandelt man ihn wie in b. aa., um Kali und Natron zu finden.

VI. Prüfung auf Ammoniak.

§. 14.

Am. Die Prüfung auf Ammoniak wird mit einer kleinen Probe der ursprünglichen Substanz oder wässrigen Lösung vorgenommen, indem man dieselbe mit etwas Natronlauge versetzt, gelinde erwärmt und einen mit nicht rauchender Salzsäure befeuchteten Glasstab der Mischung nähert. Das Entstehen weisser Nebel oder der Geruch kündigen das Ammoniak an. Vgl. Nr. 52.

III. Untersuchung der wässrigen Lösung.

B. Prüfung auf die Säuren.

§. 15.

Aus den Versuchen c. und e. der Vorprüfung wird man bereits die An- oder Abwesenheit organischer Säuren überhaupt erkannt haben.

Die Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefel der mehrfach Schwefelmetalle, Kieselsäure, Antimonsäure, Wolframsäure werden schon bei der Prüfung I. der Basen, die arsenige und Arsensäure, Molybdänsäure, Chromsäure, Vanadinsäure bei der Prüfung II. oder III. erkannt.

Da die Prüfung auf die Basen vorausgegangen ist, so berücksichtigt man bei der Untersuchung auf die Säuren vor Allem, welche Säuren mit den gefundenen Basen lösliche und welche unlösliche Verbindungen bilden, wozu die 1. und 2. Columne der Tabellen benutzt werden können. — Hat man z. B. in der wässrigen Lösung Blei gefunden, so wird man in dieser Lösung nicht nach Schwefelsäure, Kohlensäure oder Phosphorsäure zu suchen haben, da alle drei mit dem Blei in Wasser unlösliche Verbindungen bilden. Man wird sich daher bei Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse den Gang der Untersuchung auf die Säuren u. s. w. sehr abkürzen können.

Ein zweites zu berücksichtigendes Moment ist Folgendes: Da bei der Prüfung auf die Säuren, wie sogleich näher gezeigt werden wird, Chlorbaryum-, Chlormagnesium- und Chlorcalcium-Lösungen, ferner Eisenchlorid- und auch bisweilen Gypslösung und schwefelsaure Magnesia zur Anwendung kommen, so können unter Umständen Fällungen entstehen, die durch die Anwesenheit von Quecksilberoxydul-, Bleioxyd-, Silberoxyd-, Baryt- und Strontiansalzen bedingt sind, welche den Schluss, der bei deren Abwesenheit aus der entstehenden Fällung gezogen werden könnte, gänzlich alteriren. Man muss daher in solchen Fällen entweder solche Basen durch die betreffenden Fällungsmittel, wie Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlensaures Ammoniak entfernen, oder anstatt Chlorbaryum und Chlorcalcium salpetersauren Baryt und salpetersauren Kalk, anstatt Chlormagnesium schwefelsaure Magnesia u. s. w. anwenden u. s. w.

Im Uebrigen schlägt man im Allgemeinen folgenden Gang ein:

I. Prüfung mit Barytsalzlösung.

§. 16.

Man versetzt eine Probe der wässrigen Auflösung mit **Chlorbaryum-Lösung**, oder im Falle Silber, Quecksilberoxydul oder Blei vorhanden ist, mit **salpetersaurem Baryt.**

Es können aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung dadurch niedergeschlagen werden:

Schwefelsäure,	weiss, in Salzsäure unlöslich.	Vgl. Nr. 19.
Schweflige Säure,	- - - löslich.	- - 21.
Phosphorsäure,	- - - -	- - 28.
Arsensäure,	- - - -	- - 34.
Kohlensäure,	- - - -	- - 37.
Borsäure,	- - - -	- - 45.
Oxalsäure,	- - - -	- - 39.
Fluorwasserstoffsäure,	- - - -	- - 12.
Weinsäure,	- - - -	- - 41.
Kieselsäure,	- - - - oder dadurch zersetzbar.	Vgl. Nr. 47.

Ferner können noch die bei Aufsuchung der Basen bereits besprochenen Metallsäuren:

Antimonsäure, Chromsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure, ferner Selensäure

gefällt werden.

Entsteht daher durch Chlorbaryum (oder salpetersauren Baryt) keine Fällung, so ist keine der vorgenannten Säuren anwesend, und man geht zu §. 17. über.

Entsteht ein Niederschlag, so übergiesst man ihn mit verdünnter Salzsäure. Löst er sich dabei völlig auf, so ist keine Schwefelsäure anwesend.

Löst er sich mit Gasentwicklung, so deutet dieses auf Kohlensäure oder schweflige Säure. Beide können leicht durch den Geruch unterschieden werden.

SO_3. Bleibt dagegen ein in Salzsäure unlöslicher weisser Rückstand, so ist Schwefelsäure vorhanden.

II. Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd.

§. 17.

Man versetzt eine neue Probe der neutralen (im Falle sie alkalisch reagirt, mit NO_5 neutralisirten) Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Es können dadurch angezeigt werden:

a) Chlor: weisser Niederschlag, in NO_5 unlöslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 5.

b) Brom: weisser Niederschlag, in NO_5 unlöslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 7.

c) Jod: gelblicher Niederschlag, in NO_5 unlöslich, in Ak schwer löslich. Vgl. Nr. 10.

d) Cyan: weisser Niederschlag, in NO_5 unlöslich, in Ak schwer löslich. Vgl. Nr. 14.

e) Jodsäure: weisser Niederschlag, in NO_5 unlöslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 9.

f) Ferrocyan: weisser Niederschlag, in NO_5 unlöslich, in Ak unlöslich. Vgl. Nr. 15.

g) Ferridcyan: rothbrauner Niederschlag, in NO_5 unlöslich, in Ak unlöslich. Vgl. Nr. 16.

h) Schwefel: schwarzer Niederschlag, in verdünnter, kalter NO_5 unlöslich, in Ak unlöslich. Vgl. Nr. 24.

i) Unterschweflige Säure: erst weisser, dann brauner, endlich schwarzer Niederschlag, unlöslich in verdünnter NO_5. Vgl. Nr. 22.

k) Phosphorsäure: gelber Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 28.

l) Pyrophosphorsäure: weisser Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 29.

m) Arsensäure: braunrother Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 34.

n) Arsenige Säure: gelber Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 32.

o) Oxalsäure: weisser Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 39.

p) Borsäure: weisser Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 45.

q) Chromsäure: rother Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 132.

r) Essigsäure: weisser krystallinischer Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 43.

s) Weinsäure: weisser Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 41.

t) Kohlensäure: weisser Niederschlag, in NO_5 löslich, in Ak löslich. Vgl. Nr. 37.

Man setzt Salpetersäure hinzu und beobachtet deren Wirkung auf den entstandenen Niederschlag.

Löst er sich vollständig, so fehlen a — incl. h. und es muss bei der weiteren Untersuchung nach III., IV. u. s. w. besonders auf die sub k — t. aufgeführten Säuren geachtet werden.

Cl. J. Br. Cy. Löst er sich nur theilweise oder gar nicht, so muss auf die sub a—g genannten Stoffe näher geprüft werden. Dieses kann leicht nach den in den betreffenden Nr. Nr. der Tabellen enthaltenen Anhaltspunkten geschehen.

Zur Nachweisung sehr geringer Mengen von Chlor neben Jod oder Brom wird die Lösung mit überschüssigem chlorfreiem salpeter- (Cl.) saurem Eisenoxyd kochend eingedampft. Dabei entweicht alles Jod, während das Chlor an Eisen gebunden zurückbleibt. Wenn daher eine Probe der so behandelten Lösung mit Amylon keine blaue Färbung mehr gibt, prüft man dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd.

Um geringe Mengen von Chlor (Jod und Brom) neben Cyan aufzufinden, kann der durch salpetersaures Silberoxyd erhaltene Niederschlag geglüht, und nach dem Glühen mit Salpetersäure behandelt, oder mit reinem kohlensaurem Natron geschmolzen werden. Dabei wird das Cyan vollständig zerstört, und die geschmolzene Masse, mit Wasser behandelt, enthält neben dem überschüssigen, durch Salpetersäure zu zersetzenden kohlensauren Natron nur noch das Chlor (Jod oder Brom), durch abermalige Fällung mit salpetersaurem Silber nachweisbar.

Die sub m. n. und q. aufgeführten Säuren werden theils schon bei der Prüfung auf die Basen, theils durch weitere directe Versuche erkannt. Dasselbe gilt für die sub e. f. g. h. und i. aufgeführten Stoffe.

III. Prüfung mit Chlormagnesium und Ammoniak.

§. 18.

Man versetzt eine verdünnte Probe der wässrigen Lösung mit Salmiak, fügt hierauf Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, und dann Chlormagnesiumlösung hinzu.

Bei Abwesenheit von Silber, Quecksilberoxydul und Blei können hierdurch angezeigt werden:

a) Phosphorsäure: weisser allmählig entstehender krystallinischer Niederschlag, löslich in Essigsäure. Vgl. Nr. 28. PO_5.

b) Arsensäure: ganz wie der vorige. Vgl. Nr. 34.

c) Fluorwasserstoffsäure: weisser gallertartiger, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag. Vgl. Nr. 12.

Zur Trennung behandelt man den abfiltrirten Niederschlag mit verdünnter Essigsäure, und im Falle Arsensäure vorhanden, und durch die Prüfung auf Basen bereits nachgewiesen wäre, scheidet man dieselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die essigsaure Lösung vollständig als Schwefelarsen aus und fällt sodann die phosphorsaure Magnesia mit Ammoniak.

IV. Prüfung mit Chlorcalcium.

§. 19.

Die von dem Niederschlage des Chlormagnesiums abfiltrirte Flüssigkeit, oder im Falle kein Niederschlag entstand, einen Theil der ursprünglichen Lösung prüft man, wenn durch die Voruntersuchung organische Säuren nachgewiesen wurden, mit nochmaligem Zusatz von einigen Tropfen Chlormagnesiumlösung, ob alles dadurch Fällbare entfernt sei, und setzt, wenn keine Trübung mehr in der Flüssigkeit eintritt, Chlorcalcium hinzu.

Bei Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul werden dadurch angezeigt:

$\bar{O}$.	Sogleich sich ausscheidend.	a) Oxalsäure: weisser, in Salzsäure löslicher, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag. Vgl. Nr. 39.
CO_2.		b) Kohlensäure: weisser, in Salzsäure und in Essigsäure unter Aufbrausen löslicher Niederschlag. Vgl. Nr. 37.
$\bar{T}$.	Nach längerem Stehen sich ausscheidend.	c) Weinsäure: krystallinischer, in Salzsäure löslicher, in Essigsäure unlöslicher, in Aetzkali löslicher und daraus durch Kochen theilweise sich abscheidender Niederschlag. Vgl. Nr. 41.
$\bar{Ci}$.	Beim Kochen der Lösung sich abscheidend.	d) Citronensäure: flockig krystallinischer, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag.

Sollte auch zugleich auf Traubensäure und Aepfelsäure Rücksicht zu nehmen sein, so ist zu bemerken, dass erstere gleich der Oxalsäure sogleich, oder doch wenigstens sehr bald nach dem Zusatz von Chlorcalcium sich als traubensaurer Kalk ausscheidet. Sie ist, im Falle zugleich Oxalsäure anwesend ist, von dieser durch Behandlung der Kalksalze mit verdünnter Natronlauge trennbar, indem sich der traubensaure Kalk löst, der oxalsaure nicht.

Die Anwesenheit der Aepfelsäure würde sich zu erkennen geben durch die nach Abfiltrirung des citronensauren Kalks auf Zusatz von Weingeist eintretende Fällung. Im Falle aber die Prüfung im §. 16 die Anwesenheit von Schwefelsäure ergab, kann die durch Weingeist entstehende Fällung auch schwefelsaurer Kalk sein. In diesem Falle wäre der Niederschlag dann noch weiter zu prüfen, ob er im Wasser leicht oder schwer löslich ist, ob er beim Glühen verkohlt, und ob er nach der Lösung in Wasser durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird.

V. Prüfung auf Salpetersäure, Borsäure, Kieselsäure u. s. w.

§. 20.

a. Man prüft eine Probe der ursprünglichen wässrigen Lösung durch Zusatz von einigen Tropfen Indigosolution:

a) Es tritt für sich schon Entfärbung ein: freies Chlor, unterchlorigsaure Salze; freie Salpetersäure; alkalische Schwefelmetalle.

b) Es tritt Entfärbung ein auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erwärmen: chlorsaure Salze, salpetersaure Salze, jodsaure Salze, bromsaure Salze. Vergl. die Nrn. 3, 49, 9 und bezüglich der bromsauren Salze §. 190. 2. ClO_5, NO_5

b. Man prüft einen Theil der wässrigen Lösung nach Nr. 44 und 45 auf Borsäure. BO_3.

c. Zur Prüfung auf Kieselsäure verdampft man einen Theil der wässrigen Lösung unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, feuchtet den trocknen Rückstand mit Salzsäure an und setzt Wasser hinzu. Ein unlöslich bleibender weisser Rückstand lässt auf Kieselsäure schliessen. Vergl. Nr. 46. SiO_3.

d. Bei Anwesenheit organischer Säuren kann eine directe Prüfung auf Essigsäure durch Kochen der ursprünglichen Substanz mit Alkohol und Schwefelsäure stattfinden. Die Anwesenheit der Essigsäure ergibt sich durch den charakteristischen angenehmen Geruch des sich entwickelnden Essigäthers leicht zu erkennen. $\bar{A}$.

IV. Untersuchung der in Wasser unlöslichen, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser löslichen Stoffe.

Auflösung in Säuren.

§. 21.

Eine in Wasser unlösliche oder sehr schwer lösliche Substanz, oder bei gemischten Körpern, der nach Behandlung mit heissem destillirtem Wasser verbliebene unlösliche Rückstand wird in der Regel zunächst mit verdünnter, und im Falle dieselbe zu langsam einwirkt mit concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt.

Man beachtet auch hier die durch die Salzsäure eintretenden Reactionen, wie: Gasentwicklung, Qualität des Gases (Chlor deutet auf Superoxyde, Chromsäure, Salpetersäure, Chlorsäure; Schwefelwasserstoff auf lösliche Schwefelmetalle, schweflige Säure auf SO_2- oder S_2O_2-Salze; Kohlensäure auf CO_2-Salze u. s. w), ob sich der Stoff leicht oder schwer löst, ob die warme salzsaure Lösung beim Erkalten eine Ausscheidung macht u. s. w., insbesondere aber ob dadurch eine vollständige Auflösung des Körpers stattfinde oder nicht.

Im letzteren Falle prüft man eine neue Portion des zu untersuchenden Stoffes mit Salpetersäure, und wenn auch diese keine vollständige Auflösung bewirkt, mit Königswasser. — Bleibt in allen diesen Fällen der betreffende Stoff, oder ein Theil desselben ungelöst, so ist damit nach V. §. 26 zu verfahren.

Hat man Grund, lösliche Kieselsäure zu vermuthen, so werden die erhaltenen sauren Auflösungen zur Trockne verdampft, mit Salzsäure oder Salpetersäure befeuchtet und in Wasser nebst Salzsäure oder Salpetersäure wieder gelöst.

A. Prüfung auf die Basen.

§. 22.

Die erhaltene Lösung in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser rdünnt man mit der 4—5fachen Menge destillirten Wassers. Entsteht rbei eine weisse durch überschüssige Säure wieder verschwindende übung, so kann dieselbe auf Wismuth oder Antimon deuten.

Man prüft die mit Wasser verdünnte Lösung nun ganz in derseln Weise wie die wässrige Lösung, indem man, im Falle die Lösung ie salzsaure oder Königswasserlösung ist, nach II. mit Schwefelwasserff-, im Falle dieselbe eine salpetersaure Lösung ist, nach I. mit Salzire-Zusatz beginnt.

Die Durchführung der Prüfung findet mit Anwendung von Salzsäure, hwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlensaurem Ammoniak, phosorsaurem Natron u. s. w. ganz in derselben Weise statt, wie bei der issrigen Auflösung. Nur ist in Bezug auf die Fällung III. mit Salmiak, umoniak und Schwefelammonium zu beachten, dass aus einer sauren flösung nebst den bereits in §. 10. genannten Stoffen auch noch rch obige Reagentien gefällt werden können:

) Die Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesia, Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia. S. Nr. 28. c. u. d. der Tab.

) Die Verbindungen der Oxalsäure mit Baryt, Strontian und Kalk. S. Nr. 39. b. der Tab.

) Fluorcalcium. S. Nr. 12. b. der Tab.

) Bei Mangel an Ammoniak-Salzen in der Flüssigkeit, oder bei längerem Stehen derselben: borsaurer und weinsaurer Kalk. S. Nr. 40 und 45 der Tab.

) Kieselsäure. S. Nr. 46 der Tab.

Unter den genannten Stoffen sind es der phosphorsaure Kalk, die osphorsaure Magnesia und der oxalsaure Kalk, welche namentlich bei itersuchungen, wobei Mischungen von unorganischen und organischen offen vorhanden sind, öfter vorkommen. Seltener sind es die Verbinngen des Baryts und Strontians mit Phosphorsäure oder Oxalsäure, zur Untersuchung in gemengten Substanzen kommen.

Der Gang der Untersuchung selbst kann, je nach der Anwesenheit ir eines, einiger oder aller durch Ammoniak und Schwefelammonium llbaren Stoffe, und je nach den relativen Mengen derselben ziemlich odificirt werden. Es kann daher hier nur die Aufgabe sein, im Allmeinen das einzuschlagende Verfahren zu bezeichnen.

Trennung des Schwefelammonium-Niederschlages.

§. 23.

Man versetzt die von dem Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Salmiak, Ammoniak und Schwefelammonium. Ist der entstehende Niederschlag schwarz gefärbt, so deutet dieses auf die Anwesenheit von Kobalt, Nickel oder Eisen; ist er dagegen nicht schwarz, sondern weiss oder grünlich oder fleischroth, so sind keine bemerkenswerthen Mengen von Eisen, Kobalt oder Nickel vorhanden. — Man filtrirt, wäscht aus, und untersucht das Filtrat nach §. 12 u. 13.

Co u. Ni. a) Der Niederschlag wird auf dem Filter mit kalter verdünnter Salzsäure übergossen. Schwefelkobalt und Schwefelnickel bleiben dabei nebst ausgeschiedenem Schwefel und etwa vorhandener Kieselsäure ungelöst. Man prüft auf dieselben nach §. 11 a. und b. und nach Nr. 14 der Tab.

b) In der entstandenen salzsauren Auflösung können enthalten sein: Thonerde, Chromoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Manganoxydul, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Phosphorsäure, Oxalsäure und unter den oben erwähnten Umständen auch Borsäure, Weinsäure und Fluor.

Man dampft diese salzsaure Lösung zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure und des absorbirten Schwefelwasserstoffs bis auf ein kleines Volumen ein. Scheidet sich dabei eine krystallinische Substanz ab, so filtrirt man diese nach Zusatz von etwas Wasser ab und

CaO, $\bar{O}$. prüft dieselbe auf oxalsauren Kalk nach §. 19 a. und Nr. 39 der Tabellen.

c) Das Filtrat verdünnt man mit Wasser, setzt kohlensaures Natron im Ueberschuss hinzu, kocht und filtrirt.

Dabei werden die phosphorsauren, oxalsauren u. s. w. Salze in der Art zerlegt, dass ein Theil oder nach Umständen alle Säure derselben in Verbindung mit Natron sich löst, während die sämmtlichen Basen, mit Ausnahme der Thonerde, welche in kochendem kohlensaurem Natron ebenfalls theilweise löslich ist, zurückbleiben.

d) Man filtrirt, setzt zu dem Filtrat so viel Essigsäure, dass dasselbe schwach sauer reagirt, verdünnt dasselbe noch mit dem 2—3fachen

$Al_2 O_3$. Volumen Wasser und kocht. Ist Thonerde vorhanden, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der je nach der relativen Menge von Thonerde und den aufgelösten Säuren entweder alle oder einen Theil der Phosphorsäure, Oxalsäure u. s. w. enthält.

Man filtrirt den etwa entstandenen Thonerde-Niederschlag ab, und prüft das Filtrat nach Zusatz von etwas Essigsäure

α) mit Curcuma-Papier auf Borsäure; BO_3.

β) mit Chlorcalcium auf Oxalsäure, im Falle nicht schon in b. diese Säure erkannt wurde; $\overline{O}$.

γ) nach abfiltrirtem oxalsaurem Kalk, oder eine gesonderte Menge des Filtrats, nach Zusatz von Ammoniak, Salmiak und schwefelsaurer Magnesia auf Phosphorsäure. PO_5.

e) Im Falle die Menge dieser Säuren nur sehr gering, die der Thonerde aber gross ist, und das Filtrat des Thonerdeniederschlags dieselben nicht erkennen liess, muss man diesen letzteren selbst auf Phosphorsäure und Oxalsäure prüfen.

Man löst die Hälfte desselben in kochender Salpetersäure, setzt molybdänsaures Ammoniak zu und kocht. Färbt sich die Flüssigkeit gelb, und setzt sie beim Erkalten ein krystallinisches Pulver ab, so ist Phosphorsäure vorhanden.

Den Rest des Thonerdeniederschlags übergiesst man auf dem Filter mit verdünntem kohlensaurem Ammoniak, übersättigt das Filtrat mit Essigsäure, prüft die Lösung mit Curcuma-Papier auf Borsäure, und hierauf unter Zusatz von etwas Chlorcalcium auf Oxalsäure. Eine entstehende weisse in Salzsäure lösliche Trübung oder ein nach einigem Stehen erscheinender feinpulveriger krystallinischer Niederschlag zeigt die Anwesenheit der Oxalsäure in dem Niederschlage an.

f) Die nach dem Kochen mit kohlensaurem Natron unlöslich gebliebenen Basen und Reste der phosphorsauren und oxalsauren Salze löst man in Salzsäure, verdünnt mit vielem Wasser, neutralisirt nahezu mit Ammoniak, setzt, im Falle nur wenig oder kein Eisen anwesend ist (was durch Prüfung einer kleinen Quantität der Lösung zu ermitteln ist), etwas Eisenchlorid und hierauf essigsaures Natron zu. Entsteht hierbei durch die ersten Tropfen des essigsauren Natrons eine weissgelbe Trübung, so ist dieses ein Beweis, dass noch Phosphorsäure zugegen ist. Man setzt mehr essigsaures Natron hinzu und so viel Eisenchlorid, bis die Flüssigkeit eine gesättigte rothe Farbe angenommen hat, und kocht. Es scheidet sich dabei nach einigem Kochen alle Phosphorsäure und alles Eisen ab. War die Flüssigkeit vor dem Eisenzusatz grün gefärbt, und ist sie nach dem Kochen mit Eisensalz und essigsaurem Natron farblos, so kann mit dem Eisen und der Phosphorsäure auch Chromoxyd niedergefallen sein, und es muss daher der Niederschlag darauf noch untersucht werden. — Auch Thonerde kann noch in diesem Niederschlag vorhanden sein.

g) Die von dem Eisenoxyd-Niederschlage abfiltrirte Lösung ist nun frei von Phosphorsäure und Oxalsäure. Sie kann enthalten: Spuren von Thonerde, Zink, Mangan, Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia. Man prüft auf dieselben und trennt sie wie in §. 11. 2 bis 4 und §. 12 bereits früher gezeigt wurde.

Abgekürztes Verfahren zur Trennung des Schwefelammonium-Niederschlages.

§. 24.

Dieses für die mögliche Anwesenheit aller genannten Stoffe anwendbare Verfahren kann bedeutend abgekürzt werden, wenn nur einige derselben vorhanden sind:

1. Ist z. B. keine Thonerde, kein Chromoxyd und kein Zinkoxyd vorhanden, wie dieses bei der Untersuchung thierischer und vegetabilischer Stoffe meistens der Fall ist, hat man es also nur mit einem Gemenge von Erdphosphaten, oxalsaurem Kalk, Eisenoxyd und etwa Mangan zu thun, so genügt es, die salzsaure Lösung, in welcher das Eisen als Oxyd vorhanden ist, mit Ammoniak zu fällen, den Ammoniak-Niederschlag mit Essigsäure zu digeriren, um das Eisenoxyd an Phosphorsäure gebunden und den oxalsauren Kalk ungelöst zu erhalten, während die phosphorsauren Verbindungen des Manganoxyduls, des Kalks und der Magnesia sich in Essigsäure lösen.

Phosphorsaures Eisenoxyd und oxalsauren Kalk wird man durch Glühen und Behandlung des geglühten Rückstandes mit Essigsäure trennen können, wobei sich essigsaurer Kalk löst und durch Zusatz von Oxalsäure erkannt werden kann.

Die essigsaure Lösung der alkalischen Erden und des Manganoxyduls wird man auf Kalk mit Oxalsäure und nach abfiltrirtem oxalsaurem Kalk auf Magnesia durch einfache Fällung mit Ammoniak prüfen können. In diesem Falle fällt alle Magnesia nebst Mangan als phosphorsaures Ammoniak-Doppelsalz nieder, und kann auf einen Gehalt an Mangan entweder durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron nach Nr. 68 der Tab., oder mit der Boraxperle, oder durch Auflösen in Schwefelsäure, Zusatz von Mennige und Kochen mit überschüssiger Salpetersäure nach Nr. 69 der Tab. geprüft werden.

2. Ist nur phosphorsaure Thonerde oder Chromoxyd, phosphorsaures Eisenoxydul, Mangan und Zink vorhanden. so kann die Abscheidung der Thonerde und des Chroms durch Kochen

mit unterschwefligsaurem Natron erfolgen, während die übrigen entweder durch Kochen mit essigsaurem Natron in verdünnter Lösung als phosphorsaure Verbindungen, oder durch Digestion mit Schwefelammonium als Schwefelmetalle abgeschieden werden können, indem im letzteren Falle ihre Phosphorsäure an Ammoniak sich bindend gelöst bleibt. Aus der kalischen Lösung der phosphorsauren Thonerde kann durch Zusatz von Weinsäure, Ammoniak und Chlormagnesium die Phosphorsäure abgeschieden werden.

Vergl. ferner bezüglich dieser Trennungen: §.246, §.482 des Buches, und das Kapitel „Aschenanalysen" §. 32 dieser Anleitung.

Auf Fluor und Weinsäure prüft man, falls es nöthig sein sollte, einen Theil des Niederschlags direct nach Nr. 12. b. und Nr. 41 der Tab.

B. Prüfung auf die Säuren und auf Schwefel.

§. 25.

1. Auch bei den in Wasser unlöslichen, aber in Säuren löslichen Stoffen wird man theils bei der Vorprüfung, theils bei der Einwirkung der Salzsäure, ferner bei der Prüfung auf die Basen schon auf die Anwesenheit mancher Säuren oder des Schwefels u. s. w. geführt.

Ferner sind auch hier die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Basen und ihrer Verbindungen mit Säuren ins Auge zu fassen, um darnach die Untersuchung auf die Säuren u. s. w. sicher zu begründen.

2. Die Nachweisung der Schwefelsäure kann stets leicht und sicher durch Chlorbaryum erfolgen, da in einer salzsauren oder salpetersauren Lösung keine andere Säure fällend wirken kann.

3. Die Nachweisung der Phosphorsäure kann in der sauren Lösung durch molybdänsaures Ammoniak geschehen. Vgl. Nr. 36 Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsensäure muss diese vorher durch Schwefelwasserstoff entfernt werden.

4. Die Prüfung auf Chlor und Brom wird, da dieselben mit Ausnahme einiger basischen Salze nur in Wasser lösliche oder in Wasser und Säuren unlösliche Verbindungen bilden, selten nöthig sein. In der salpetersauren Lösung kann die Prüfung auf dieselben wie gewöhnlich mit Silberlösung geschehen.

5. Zur Prüfung auf Jod (PbJ, HgJ, SnJ) bringt man einen Theil der festen Substanz oder der salzsauren Lösung mit Amylonkleister zusammen und fügt vorsichtig Chlorwasser hinzu. Vgl. Nr. 10.

6. Auf Fluor prüft man eine besondere Portion nach Nr. 12.

7. Die Kieselsäure bleibt nach dem Eindampfen der salzsauren oder salpetersauren Lösung, bei der Wiederauflösung mit Salzsäure- oder Salpetersäure-haltigem Wasser ungelöst.

8. Die Prüfung auf Salpetersäure (in basisch-salpetersauren Salzen) geschieht, wie schon in der Vorprüfung angedeutet ist, durch Erhitzen im Glasröhrchen. Die Bildung von Untersalpetersäure weist dieselbe nach, im Falle nicht gleichzeitig organische Stoffe anwesend sind.

9. Zur Prüfung auf Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure u. s. w., sowie auch zur Prüfung auf Salpetersäure, Cyan, Ferrocyan u. s. w. kocht man einen Theil der salzsauren Lösung, oder auch die ursprüngliche ungelöste Substanz mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron und filtrirt. Dabei bleiben die Basen als Oxydhydrate oder kohlensaure Salze auf dem Filter, während die Säuren, an Natron gebunden, neben überschüssigem kohlensaurem Natron im Filtrat enthalten sind. Man prüft dieses auf die darin vorhandenen Säuren u. s. w. nach den betreffenden Nummern der Tabellen, oder nach §. 23 d. und §. 19 und 20 d.

10. Der Schwefel der in Säuren löslichen Schwefelmetalle wird theils schon in der Vorprüfung gefunden, theils wird er bei der Einwirkung der Salzsäure als Schwefelwasserstoff entwickelt und erkannt, oder im Falle dieselben in Salzsäure nicht löslich, aber durch Salpetersäure zersetzbar sind, an der dabei erfolgenden Abscheidung eines Theiles desselben, und der andererseits stattfindenden Bildung von Schwefelsäure. Die Bildung von Schwefelsäure findet auch bei der Auflösung in Königswasser statt.

V. Untersuchung der in Wasser und in Säuren unlöslichen Stoffe.

§. 26.

In diese Abtheilung gehören:

1. Schwefel: } diese können schon durch die Vorprüfung, sowie
2. Kohle: } nach Nr. 17 und 35 erkannt werden.
3. Fluorcalcium und mehrere andere Fluormetalle. Sie geben mit concentrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoff; oder bei Anwesenheit von Kieselsäure: Kieselfluor. Vgl. Nr. 11 und 12.
4. Kieselsäure und viele ihrer natürlich vorkommenden Verbindungen. Vgl. Nr. 46 und 47.
5. Thonerde und mehrere Aluminate: Vgl. 65 und 67. c.
6. Chromoxyd und mehrere Verbindungen desselben: vgl. Nr. 131.
7. Die schwefelsauren Salze des
   a) Baryts, vgl. Nr. 19. c. und 59. c.
   b) Strontians, - - 19. c. - 60. c.
   c) Bleies, - - 19. c. - 100.
   (Das PbO, SO_3 ist in Säuren nicht ganz unlöslich.)
8. Chlorsilber: vgl. Nr. 5. c. und 111. c.
9. Bromsilber, Jodsilber, Cyansilber; Ferrocyansilber, Ferridcyansilber (roth). Sie werden beim Kochen mit HCl oder Königswasser zu weissem Chlorsilber.
10. Geglühtes und natürliches Zinnoxyd: vgl. Nr. 117.

Wie die vorstehenden, so sind auch die seltener vorkommenden Stoffe: Wolramsäure, Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich, lösen sich aber beim Schmelzen mit überschüssigen, sauren schwefelsauren oder kohlensauren Alkalien auf.

Die nach Behandlung des rohen Platins mit Königswasser bleibenden Rückstände von Osmium, Iridium, Ruthenium u. s. w. können durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali oder durch Behandlung des mit Kochsalz gemengten Pulvers in der Wärme mit Chlorgas aufgeschlossen werden.

Vgl. hierüber die betreffenden §§. des Textes im Buche.

Unter den oben genannten Stoffen kommen die sub 1, 2, 4, 7 und 8 bei den gewöhnlicheren Untersuchungen am häufigsten vor. Zur Prüfung auf dieselben dienen folgende Versuche:

1. Erhitzen einer Probe im trocknen Probirröhrchen. Dabei gibt

sich der Schwefel durch Schmelzen, bräunliche Dämpfe und gelbes Sublimat zu erkennen. Vgl. Nr. 17.

2. Ist die Substanz schwarz, so glüht man etwas derselben auf dem Platinblech oder im eisernen Löffelchen und setzt etwas Salpeter zu, um zu sehen, ob es Kohle ist. Vgl. Nr. 35.

3. Man schmilzt eine Portion der fein geriebenen Substanz mit etwa der 6fachen Menge einer Mischung aus 3 Theilen trockner Soda und 1 Theil Cyankalium bei gutem Feuer in einem Porzellantiegel. Die erkaltete Masse kocht man mit destillirtem Wasser aus und filtrirt.

In dem Filtrate können neben überschüssigen kohlensauren Alkalien vorhanden sein: Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor und Chromsäure.

a) Man neutralisirt das Filtrat mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne, und löst den mit etwas Salpetersäure befeuchteten Rückstand in destillirtem Wasser. Die Lösung prüft man auf Schwefelsäure, im Falle die ursprüngliche Substanz Chrom enthalten konnte, auf Chromsäure, und im Falle Chlorsilber in der ursprünglichen Masse zu vermuthen ist, auf Chlor. Blieb nach dem Abdampfen mit Salpetersäure und Wiederauflösen der wässrigen Lösung ein unlöslicher flockiger oder körniger Rückstand, so kann derselbe Kieselsäure sein, und ist nach Nr. 46 zu prüfen.

b) Ein in Wasser unlöslicher Rückstand kann, im Falle er rein weiss ist, aus kohlensaurem Baryt oder Strontian und aus Thonerde bestehen. Ist er grau oder sind metallische Kügelchen darin, so können zugleich die reducirten Metalle des Silbers, Bleies und Zinns vorhanden sein.

Man behandelt daher den Rückstand mit kalter Salzsäure, wäscht gut aus, prüft die Lösung zuerst mit Ammoniak auf Thonerde, und im Falle dieselbe durch Fällung sich kund gibt, nach nochmaligem Filtriren und Zusatz von Salzsäure mit Gypssolution auf Baryt und nach Nr. 60 auf Strontian.

c) Ist ein in kalter Salzsäure unlöslicher grauer Rückstand verblieben, so wäscht man ihn gut aus und behandelt ihn hierauf mit warmer mässig concentrirter Salpetersäure. Ein etwa unlöslich bleibendes weisses Pulver wird nach Nr. 117 auf Zinnoxyd geprüft; die salpetersaure Auflösung aber nach Verdünnung mit Wasser durch verdünnte Schwefelsäure auf Blei, und nach abfiltrirtem schwefelsaurem Blei durch Zusatz von Salzsäure auf Silber untersucht.

d) War in der unlöslichen ursprünglichen Masse eine Brom-, Jod-, Fluor-, Phosphorsäure- oder Arsensäure-Verbindung enthalten, so kann auf diese Stoffe ebenfalls in der wässrigen Auflösung in a. geprüft werden.

VI. Modificationen des Ganges der Untersuchung.

Es versteht sich von selbst, dass bei der Untersuchung einfacher, etwa blos aus Basis und Säure bestehender Stoffe der beschriebene Gang der Untersuchung ebenfalls eingehalten werden muss, wenn man keine gegründete Vermuthung über die Qualität des zu untersuchenden Stoffes hat, und wenn man sicher gehen will. Ebenso versteht es sich von selbst, dass, wenn man in diesem Falle eine Basis gefunden hat, man mit Berücksichtigung der Löslichkeit ihrer Salze sogleich zur Prüfung auf die Säuren übergehen kann. Sollen dagegen etwaige Spuren fremder Stoffe, Verunreinigungen u. s. w. gefunden werden, so ist, im Falle die Qualität derselben nicht a priori schon vermuthbar ist, die Durchführung des ganzen Untersuchungsganges in der Regel nöthig.

Manche Substanzen oder Untersuchungsobjecte verlangen aber ihrer Natur nach einen anderen vorbereitenden oder abgekürzteren Gang der Analyse.

Analyse der unlöslichen Ferro- und Ferridcyan-Verbindungen.

(Ferner der selteneren Kobaltid-, Platinid- u. s. w. Verbindungen.)

§. 27.

Wie schon aus den Nr. 15 und 16 der Tabellen ersichtlich ist, sind sehr viele dieser Verbindungen in Wasser und in Säuren unlöslich. Beim Kochen mit concentrirten Säuren treten zum Theil Zersetzungen ein, die mit Erscheinungen einhergehen, welche sich im gewöhnlichen Gange der Untersuchung nicht einreihen lassen.

Man thut daher am besten, in solchen Fällen, wo entweder die Farbe des Stoffes, oder eine Vorprüfung durch Erwärmen mit mässig concentrirter Schwefelsäure und der dabei stattfindende Blausäure-Geruch die Gegenwart solcher Verbindungen vermuthen lassen, nachfolgende Methode der Untersuchung einzuschlagen:

1. Man kocht die betreffende vorher mit Wasser von allen darin löslichen Substanzen befreite Verbindung mit Aetzkali oder Aetznatron.

Dabei tritt eine Zersetzung ein, in Folge deren Ferro- oder Ferridcyankalium und andererseits Metalloxydhydrat gebildet wird. Letzteres

ist entweder in überschüssigem Alkali unlöslich oder es löst sich darin auf. (Zink, Blei, Antimon.)

2. Man filtrirt, im Falle ein unlöslicher Rückstand geblieben ist, wäscht denselben auf dem Filter gut mit Wasser aus, löst ihn schliesslich in verdünnter Salz- oder Salpetersäure und untersucht die Lösung nach IV. §. 22 — 24.

3. Das Filtrat, oder die erhaltene alkalische Lösung wird mit Schwefelwasserstoff auf Zink und Blei geprüft. Im Falle diese zugegen sind, setzt man so lange Schwefelnatrium-Lösung hinzu, bis sie vollständig ausgefällt sind, und filtrirt. Der Niederschlag, mit verdünnter Salzsäure übergossen, gibt Zink ab; mit Salpetersäure gekocht, bildet er, im Falle Blei zugegen ist, schwefelsaures und salpetersaures Bleioxyd. Vergl. Nr. 103.

4. Von der alkalischen, Schwefelnatrium-haltigen Flüssigkeit prüft man einen kleinen Theil unter Zusatz von Salpetersäure auf Antimon, Quecksilber u. s. w., filtrirt einen etwa entstandenen Niederschlag ab, dampft das Filtrat zur Trockne ein und glüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, die wässrige Lösung kann auf Chromsäure und Thonerde, der Rückstand auf Eisen (Mangan, Platin oder Kobalt) geprüft werden.

5. Ein zweiter Theil der von den metallischen Niederschlägen abfiltrirten wässrig alkalischen (Schwefelnatrium enthaltenden oder davon freien) Flüssigkeit mit Salpetersäure oder Salzsäure schwach angesäuert wird mit Eisenoxydul- und Eisenoxyd-Salzlösungen (unter Umständen auch mit Kupfervitriollösung) auf Ferro-Ferridcyan (auf Kobaltidcyan u. s. w.) geprüft. Vgl. Nr. 15 und 16 der Tabellen.

Untersuchung der Silicate.

§. 28.

1. In Wasser löslich ist nur die mit einem grossen Ueberschuss von Alkalien geschmolzene Kieselsäure, wie sie im Wasserglase vorhanden ist; oder in geringer Menge diejenige amorphe Kieselsäure, welche durch Verwitterung kieselsäurehaltiger Gebirgsarten u. s. w. frei geworden ist.

Man erkennt sie in den nicht zu verdünnten wässrigen Auflösungen des Wasserglases durch Fällung mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure, wodurch sie entweder sogleich als dickes Coagulum oder nach längerem Stehen als steife geléeartige Masse abgeschieden wird. Sind

die Lösungen aber sehr verdünnt, oder hat man natürliche Wasser (Mineralwasser u. s. w.) oder wässrige Auszüge von Aschen darauf zu prüfen, so dampft man die betreffenden Flüssigkeiten mit überschüssiger Salzsäure oder Salpetersäure zur Trockne ein, erhitzt noch etwas auf dem Sandbade, feuchtet den erkalteten trocknen Rückstand wieder mit Säure an, setzt destillirtes Wasser zu, erwärmt und filtrirt. Die Kieselsäure bleibt unlöslich auf dem Filter, während die übrigen Stoffe, in saurer Lösung befindlich, auf gewöhnliche Weise untersucht werden können.

2. Wie in den eben beschriebenen Fällen, so ist auch in einer ziemlichen Anzahl von Mineralien die Kieselsäure in demjenigen Zustande enthalten, wo sie durch Einwirkung von Säuren aus ihren Verbindungen abgeschieden werden kann. Sie scheidet sich hierbei theils als gallertartige Masse ab, theils bleibt sie in der angewendeten Säure in Lösung. Sie geht aber hier wie in 1. in den unlöslichen Zustand über, wenn die mit Säure behandelte Substanz zur Trockne verdampft wird. Dabei können die mit der Kieselsäure verbunden gewesenen Basen: wie Thonerde, Kalk, Magnesia, Alkalien, Eisenoxyd u. s. w. durch Verbindung mit der angewendeten Säure in Auflösung übergehen und so der weiteren Prüfung zugänglich werden. Man nennt solche Combinationen durch Säuren aufschliessbare. Als aufschliessende Säure wird in der Mehrzahl der Fälle Salzsäure, bisweilen aber auch Salpetersäure oder concentrirte Schwefelsäure angewendet. Dass bei diesem Aufschliessen auch auf die flüchtigen Stoffe, z. B. Schwefelwasserstoff, Borsäure, Salzsäure, Fluorwasserstoff, bei manchen Mineralien Rücksicht zu nehmen ist, versteht sich von selbst.

3. Die durch Säuren nicht zerlegbaren Silicate (vgl. Nr. 46 u. 47) werden in der Regel dadurch aufgeschlossen, dass man sie mit der 3—4fachen Menge kohlensauren Natronkali's, oder wo die Alkalien bestimmt werden sollen, mit ebenso viel Barythydrat im Platintiegel schmilzt. Die geschmolzene Masse wird dann ebenfalls wie in 1. und 2. mit Salzsäure oder Salpetersäure behandelt und die Lösung nach abgeschiedener Kieselsäure untersucht.

Auch mittelst Fluorwasserstoffsäure, oder einer Mischung aus reinem Flussspath und Schwefelsäure wird bisweilen, namentlich zur Prüfung auf Alkalien, die Aufschliessung bewerkstelligt. Man verdampft die überschüssige Schwefelsäure oder Flussspathsäure, zieht mit Wasser aus, entfernt die aufgelöste Schwefelsäure mit Barytsalzen und Aetzbaryt, den Ueberschuss des Baryts mit kohlensaurem Ammoniak und prüft auf die Alkalien wie in §. 13. bb.

Bei allen diesen Aufschliessungen der Silicate müssen die betreffenden Stoffe aufs Feinste pulverisirt angewendet werden.

Untersuchung der Mineralwässer und Brunnenwässer.

§. 29.

Man hat hierbei zu berücksichtigen:

1. Gasförmige Stoffe: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff. Man prüft auf dieselben am besten mit ganz frisch geschöpftem Wasser nach Nr. 23 und 36.

2. Organische Stoffe. Man dampft einen grösseren Theil des Wassers mit der Vorsicht, dasselbe vor hineinfallendem Staube geschützt zu erhalten, in einer reinen Porzellanschaale und schliesslich in einem Glühschälchen oder in einer Platinschaale ein und erhitzt langsam bis auf 200—300°. An der Schwärzung der Masse erkennt man die Anwesenheit organischer Stoffe überhaupt. — Flüchtige organische Säuren, z. B. Essigsäure, Ameisensäure u. s. w., werden nach Ausfällung des vorhandenen Chlors mittelst schwefelsauren Silberoxydes, durch Destillation einer grösseren Menge des stark eingekochten Wassers mit Schwefelsäure erhalten und nach Neutralisation des Destillates mit Barytwasser, Eindampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol getrennt. Ameisensaurer Baryt ist in Alkohol unlöslich; essigsaurer und metacetonsaurer Baryt sind löslich.

3. Basen. Diese können sein: Eisenoxydul, Manganoxydul, Spuren von Thonerde, ferner Magnesia, Kalk, bisweilen Spuren von Baryt, Strontian und Lithion, Kali, Natron und Ammoniak. In den wässrigen Absätzen mancher, namentlich eisenhaltiger Quellen können noch vorkommen: Kupfer, Blei, Zinn, Antimon und Arsen.

Die Prüfung geschieht nach den allgemeinen analytischen Principien. Vergl. die betreffenden Nr. Nr. der Tabellen und des Textes.

4. Säuren und Salzbilder, an Basen und Metalle gebunden: Kieselsäure, Borsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure; ferner Chlor, Jod, Brom, Fluor, Schwefel, die schon genannten flüchtigen organischen Säuren, dann Quellsäuren.

Specielles Verfahren: Nachdem man sich durch Prüfung mit frischer Lacmustinctur von der sauren Reaction, und durch Zusatz von etwas klarem Kalkwasser durch die entstehende, im Ueberschuss des Wassers wieder verschwindende Trübung von der Anwesenheit freier Kohlensäure überzeugt hat, bringt man

a) etwa 4—6 Unzen des klaren hellen Wassers in einen reinen Glas-

kolben und kocht es darin etwa 1 Stunde lang, indem man Sorge trägt, das verdampfende Wasser durch destillirtes Wasser zu ersetzen. Bildet sich hierbei eine Ausscheidung, so kann dieselbe durch vorhanden gewesene doppelt kohlensaure Salze des Kalks, der Magnesia, des Eisens und Manganoxyduls bedingt sein. Man filtrirt, wäscht mit Wasser gut aus, giesst schliesslich in den Kolben etwas verdünnte Salzsäure und spült dieselbe auf den Filterrückstand. Die hierbei entstehende Lösung fängt man gesondert auf, fällt aus derselben, nach vorherigem Kochen, zuerst das Eisen mit Ammoniak, aus der vom Eisenniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelammonium das Mangan, durch oxalsaures Ammoniak den Kalk und, nach abermaliger Filtration, durch phosphorsaures Natron die Magnesia. Das Filtrat des durch Kochen des Wassers erhaltenen Niederschlags kann man ebenfalls auf Eisen, Kalk und Magnesia nach demselben Verfahren prüfen. Die in diesem aufgefundenen Antheile sind als nicht an Kohlensäure gebunden anzunehmen.

b) Eine zweite grössere etwa 12, in manchen Fällen bis zu 50 Unzen betragende Menge kocht man in einer reinen Schaale bis auf etwa 2—3 Unzen ein. Man prüft den Rückstand, ob er alkalisch reagirt, um daraus die Anwesenheit kohlensaurer Alkalien erschliessen zu können. Man setzt dann dem filtrirten Abdampfungsrückstand Barytwasser zu, filtrirt abermals, fällt den Ueberschuss des Baryts mit einer Mischung aus kohlensaurem und ätzendem Ammoniak, und prüft die nochmals filtrirte, abgedampfte und geglühte Masse nach §. 13. bb. auf Kali und Natron.

c) Auf Baryt, Strontian, Lithion, Mangan, Ammoniak, ebenso auf Borsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Jod, Brom und Fluor, und auf die organischen Säuren prüft man theils die Mutterlauge, theils die abgeschiedenen festen Stoffe aus grösseren Quantitäten eingedampften Wassers, nach den bei den betreffenden Stoffen in den Tabellen, oder im Texte des Buches angegebenen Methoden.

d) Auf Kieselsäure prüft man, wie oben bei der Untersuchung der in Wasser löslichen Silicate §. 28. 1. beschrieben wurde.

e) Auf Schwefelsäure und Chlor prüft man besondere Mengen des frischen Wassers nach Nr. 18. a. und 5. a.

f) Zur Prüfung auf lösliche Schwefelmetalle kocht man einen Theil frischen Wassers zur Austreibung vorhandenen Schwefelwasserstoffs kurze Zeit in einem Glaskolben und prüft sodann die restirende Flüssigkeit nach Nr. 24. a.

Bezüglich der Prüfung gewöhnlicher Brunnenwässer vgl. noch §. 161 des Textes.

Untersuchung von Aschen.

§. 30.

Obschon die Untersuchung der Asche vegetabilischer und thierischer Stoffe keinen sicheren Schluss über die Vertheilung und Gruppirung der anorganischen Elemente organisirter Substanzen gestattet, so ist es doch bis jetzt in vielen Fällen der einzig mögliche Weg, um gewisse anorganische Combinationen in denselben überhaupt nachzuweisen, und selbst auch quantitativ zu bestimmen.

Bei der Einäscherung selbst, die bei thierischen Stoffen in porzellanenen flachen Glühschälchen, oder bei vegetabilischen Substanzen in Platinschaalen oder ähnlichen Gefässen über der freien Flamme oder in einer Muffel geschieht, ist es rathsam, die Einwirkung der Hitze im Anfange nicht zu grell stattfinden zu lassen, und um einer Verflüchtigung von Chlormetallen, sowie dem, die vollständige Verbrennung der Kohle hinderlichen Schmelzen der alkalischen Salze vorzubeugen, die verkohlte Masse mit heissem Wasser auszuziehen, und den kohligen Rückstand nun erst vollends zu verbrennen. — Um die Verbrennung der Kohle vollständiger zu erzielen, muss man der Luft soviel als möglich den Zutritt erleichtern, was durch eine geneigte Stellung des Glühgefässes, oder nach Hlasiwetz durch Herstellung eines künstlichen Luftzuges mittelst eines tabakpfeifenartig eingerichteten Glühgefässes u. s. w. zu bewerkstelligen gesucht wird. — Ferner kann die vollständige Verbrennung der Kohle durch möglichst innige Mischung der Masse mit Platinschwamm (H. Rose) oder durch Befeuchten mit einer concentrirten Lösung von Aetzbaryt (Strecker) und nachfolgendes Glühen geschehen.

Hat man nach einer dieser Methoden einen möglichst kohlefreien Glührückstand erhalten, so dampft man, im Falle eine vollständige Ausziehung der Kohle mit Wasser stattgefunden hatte, den wässrigen Auszug mit dem Glührückstande zur Trockne ein, und erhitzt noch einmal kurze Zeit zum gelinden Glühen.

Den so erhaltenen Rückstand behandelt man mit kochendem Wasser und trennt ihn dadurch in einen in Wasser löslichen und einen in Wasser unlöslichen Antheil.

A. In Wasser löslicher Theil der Asche.

§. 31.

Man überzeugt sich zuerst, ob die Lösung alkalisch reagire und bringt dieselbe auf ein gemessenes Volumen, z. B. auf 200 CC., indem man den unlöslichen Rückstand noch einigemal mit kochendem Wasser auszieht und die Waschwässer mit dem ersten Filtrate vereinigt.

Es können in der wässrigen Lösung enthalten sein:

a) Basen: Kali und Natron, manchmal mit Spuren von Kalk und Magnesia.

b) Säuren und Haloide: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Chlor (sehr selten Jod und Brom), manchmal Schwefel.

a) Einen Theil der Lösnng (etwa 50 CC.) versetzt man mit salpetersaurem Silberoxyd: Chlor, Phosphorsäure, Kohlensäure, Schwefel können dabei in den Niederschlag übergehen. Ist der Niederschlag dunkel gefärbt, so kann dieses von beigemischtem Schwefelsilber herrühren. Man lässt den Niederschlag absetzen oder filtrirt, wäscht ihn auf dem Filter gut aus, und übergiesst ihn mit verdünnter kalter Salpetersäure. Phosphorsaures und kohlensaures Silberoxyd lösen sich, während Chlorsilber (und im Falle Schwefelsilber niederfiel auch dieses) unlöslich zurückbleiben. Man trennt im letzteren Falle Chlorsilber und Schwefelsilber mittelst kochender Salpetersäure. — Die salpetersaure Lösung des phosphorsauren und kohlensauren Silberoxydes wird mit Salzsäure versetzt, das gefällte Chlorsilber abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak im Ueberschuss und mit schwefelsaurer Magnesia versetzt, und die nach einiger Zeit niedergefallene phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gesammelt.

Die von dem Gesammtniederschlage der in Wasser unlöslichen Silberverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit kann noch zur Nachweisung und Bestimmung der Schwefelsäure dienen. Man versetzt zu diesem Behufe mit etwas freier Salpetersäure und dann mit salpetersaurem Baryt, und sammelt den niederfallenden schwefelsauren Baryt auf dem Filter.

b) Einen zweiten Theil der Lösung kann man zur Nachweisung und Bestimmung der Kohlensäure und Kieselsäure verwenden, indem man die Flüssigkeit etwas eindampft und mit einer hellen Mischung aus Chlorcalcium und Ammoniak in einem geschlossenen Glase fällt. Der aus kohlensaurem, kieselsaurem und phosphorsaurem Kalk bestehende Niederschlag wird durch Decantiren möglichst von der

Flüssigkeit befreit, im Glase einigemal mit destillirtem frisch ausgekochtem Wasser ausgewaschen und schliesslich mit Salpetersäure übergossen. Die Kohlensäure entweicht unter Gasentwickelung und kann, wenn der Versuch in einem der Kohlensäure-Apparate Fig. 56 oder 57 vorgenommen wird, quantitativ dem Gewicht nach bestimmt werden. Die salpetersaure Auflösung zur Trockne verdampft, mit etwas Salpetersäure angefeuchtet und mit Wasser übergossen lässt etwaige Kieselsäure unlöslich zurück.

c) Der Rest der wässrigen Lösung dient zur Nachweisung, beziehungsweise Bestimmung der Basen.

Man setzt Salmiak und oxalsaures Ammoniak zu und filtrirt nach einigem Stehen den ausgeschiedenen oxalsauren Kalk ab. Hierauf fügt man phosphorsaures Ammoniak hinzu, wodurch die gelöste Magnesia niedergeschlagen wird. Man filtrirt dieselbe ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein und glüht. Ist auf diese Weise alles Ammoniak ausgetrieben, so digerirt man den Glührückstand mit Barytwasser, filtrirt, digerirt zur Entfernung des überschüssigen Baryts mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt abermals und bestimmt endlich die Alkalien nach §. 13. bb.

B. In Wasser unlöslicher Theil der Asche.

§. 32.

In diesem können enthalten sein: Eisenoxyd (theils frei, theils an Phosphorsäure gebunden), phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia (letztere bisweilen in Verbindung mit Kali oder Natron), kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia, Spuren von Manganoxydul, Kupfer und Blei, Kieselsäure, Sand, Kohlenreste.

a) Man digerirt längere Zeit (um das Eisenoxyd zu lösen) mit concentrirter Salzsäure, wobei die Kohlensäure unter Gasentwickelung flüchtig wird, verdünnt mit Wasser und filtrirt von dem unlöslich gebliebenen Sand und der Kohle ab.

Das Filtrat verdampft man zur Trockne, feuchtet den Rückstand mit Salzsäure an, setzt Wasser zu und filtrirt die unlöslich gewordene Kieselsäure ab. Die saure wässrige Lösung kann man, im Falle auf Kupfer oder Blei Rücksicht genommen werden muss, mit Schwefelwasserstoff behandeln und etwa gefällte Schwefelmetalle abfiltriren.

b) Das concentrirte Filtrat versetzt man mit Ammoniak. Es fallen Eisenoxyd in Verbindung mit Phosphorsäure, ferner phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und etwaiges Manganoxydul nieder und können nach dem Auswaschen durch Digeriren mit Essigsäure in unlösliches phosphorsaures Eisenoxyd und lösliche Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalk, Magnesia und Manganoxydul getrennt werden. Man filtrirt das phosphorsaure Eisenoxyd ab, wäscht es aus, und erkennt darin die Phosphorsäure durch Auflösen in Salpetersäure, Zusatz von überschüssigem molybdänsaurem Ammoniak und Kochen; das Eisenoxyd aber durch Ferrocyankalium. Zur Erkennung der in Essigsäure gelösten Basen: Kalk, Magnesia und Mangan versetzt man die mit Wasser stark verdünnte essigsaure Lösung mit Eisenchlorid, kocht und fügt allmählig essigsaures Natron zu. Alle Phosphorsäure fällt an Eisenoxyd gebunden nieder und wird abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak, filtrirt, im Falle noch eine Abscheidung von Eisenoxyd erfolgt, diese ab, und setzt etwas Schwefelammonium zu, um etwa vorhandenes Mangan niederzuschlagen. Endlich kann der Kalk durch Oxalsäure und nach Entfernung desselben die Magnesia durch phosphorsaures Natron erkannt und bestimmt werden.

c) Es ist nun noch das Filtrat der vom Ammoniak-Niederschlage in b. verbliebenen Flüssigkeit zu untersuchen, in welchem der an Kohlensäure gebunden gewesene Antheil des Kalks und der Magnesia und bisweilen auch Alkalien vorhanden sein können. Diese Untersuchung geschieht ganz in derselben Weise wie die bereits §. 31 sub c. beschriebene der wässrigen Auflösung der Asche.

Bei der quantitativen Bestimmung der Aschenbestandtheile kann im Allgemeinen das vorstehend beschriebene Verfahren ebenfalls in Anwendung kommen, indem in diesem Falle die einzelnen Bestimmungen nur nach den betreffenden §§. im Buche vorzunehmen sind. Zur Abkürzung einer solchen Analyse kann die Titrirbestimmung des Chlors und der Phosphorsäure, letzterer sowohl in wässriger als essigsaurer Lösung nach den §§. 182 und 247 und insbesondere nach den zu diesen §§. gemachten Nachträgen auf S. 685 und 688 wesentlich dienen.

Untersuchung der anorganischen Bestandtheile in Harnsedimenten und Concretionen.

§. 33.

Neben einigen schwer löslichen organischen Stoffen, z. B. der Harnsäure, unlöslichen Eiweisskörpern, Resten organisirter Stoffe u. s. w., finden sich in den oben genannten pathologischen Substanzen in der Regel die Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalk, Magnesia und Ammoniak, bisweilen phosphorsaures Eisenoxyd, oxalsaurer Kalk, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia vor. Diese sämmtlichen anorganischen Stoffe sind in Salzsäure leicht löslich. Man zerreibt daher das zu untersuchende Material in einer Reibschaale, unter Zusatz von Wasser und Salzsäure, beobachtet ob hierbei eine Entwicklung von Kohlensäure erfolgt, filtrirt nach einiger Zeit ab und wäscht den unlöslich gebliebenen Antheil mit einer Mischung aus Wasser und Weingeist aus.

1. Das Filtrat versetzt man mit Ammoniak, nachdem dasselbe zuvor durch Erhitzen von aller etwa absorbirten Kohlensäure befreit worden ist.

Ein entstehender Niederschlag kann enthalten: Phosphorsaures Eisenoxyd, oxalsauren Kalk, phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, während Chlorcalcium und Chlormagnesium (entstanden durch Einwirkung der Salzsäure auf die kohlensauren Verbindungen des Kalks und der Magnesia) in Auflösung bleiben.

Man schüttelt die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag einigemal tüchtig um (zur Beförderung der Ausscheidung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia), lässt kurze Zeit stehen und filtrirt.

a) Im Filtrat fällt man mit Oxalsäure den Kalk und, nach abfiltrirtem oxalsaurem Kalk, mit phosphorsaurem Natron die Magnesia. Im Falle die Concretion auch auf schwefelsauren Kalk zu prüfen wäre, kann ein Theil dieser Lösung mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt werden.

b) Den durch Ammoniak erhaltenen, abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag behandelt man mit Essigsäure. Dabei lösen sich Erdphosphate, während phosphorsaures Eisenoxyd und oxalsaurer Kalk ungelöst bleiben. — Die Lösung in Essigsäure versetzt man mit so viel Oxalsäure, bis aller Kalk ausgefällt ist, filtrirt,

überzeugt sich im Filtrate von der Ausfällung allen Kalkes durch nochmaligen Zusatz von einigen Tropfen Oxalsäure und schlägt endlich, wenn aller Kalk entfernt ist, die Magnesia durch Zusatz von Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abermals nieder.

c) Den in Essigsäure unlöslich gebliebenen Antheil glüht man. Dabei geht der oxalsaure Kalk in kohlensauren Kalk über. Wird daher der geglühte und erkaltete Rückstand mit Salzsäure übergossen, so deutet eine auftretende Gasentwickelung die Anwesenheit von kohlensaurem Kalk an. Die Gegenwart des kohlensauren Kalkes gestattet aber nach dem vorausgegangenen Modus der Untersuchung den Rückschluss auf oxalsauren Kalk. In der durch Salzsäure erzielten Auflösung können Eisenoxyd und Phosphorsäure leicht durch Ferrocyankalium und molybdänsaures Ammoniak nachgewiesen werden.

2. Soll in dem in Salzsäure unlöslichen, mit Wasser und Weingeist ausgewaschenen Filterrückstande auf Harnsäure geprüft werden, so geschieht dieses dadurch, dass man einen Theil dieses Rückstandes auf dem Platinblech oder in einem Porzellanschälchen mit Salpetersäure rasch, aber vorsichtig, zur Trockne verdampft. Löst sich der Rückstand hierbei unter Gasentwickelung leicht und vollständig auf und gibt er beim Verdampfen einen rothen Beschlag des Platins oder Porzellanschälchens, so deutet dieses auf Harnsäure. — Findet aber nur eine unvollständige Auflösung statt, und wird die Masse beim Eindampfen mit Salpetersäure blasig und gelb, und nach dem Verdampfen auf Zusatz von Kali oder Natronlauge schmutzig braunroth, so deutet dieses auf eiweissartige Substanzen.

Die Nachweisung der übrigen möglicherweise vorkommenden organischen Stoffe, des Cystin, Xanthin, Cholestearin u. s. w. wird in der organischen Chemie gezeigt werden.

§. 34.

Zur quantitativen Bestimmung kann man in einer essigsauren Auflösung die an Kalk und Magnesia gebundene Phosphorsäure nach der S. 688 beschriebenen Titrirmethode bestimmen und, nach abfiltrirtem phophorsaurem Bleioxyd, Kalk und Magnesia auf die gewöhnliche Weise durch oxalsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron fällen und quantitativ bestimmen. (Vergl. §. 410 und 421.)

Die Bestimmung der an Eisenoxyd gebundenen Phosphorsäure und die des Eisenoxyds selbst geschieht nach §. 247 und §. 482.

Die quantitative Bestimmung des oxalsauren Kalks geschieht durch Umwandlung in kohlensauren Kalk, Auflösen des kohlensauren Kalks und des phosphorsauren Eisenoxyds in Salzsäure; Fällung des letzteren durch Ammoniak, Abfiltriren, abermalige Fällung des jetzt in Lösung verbliebenen Kalks durch Oxalsäure, Glühen, Wiegen und Berechnung des kohlensauren Kalks auf oxalsauren Kalk.

Alphabetisches Register.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

G.

I.

J.

K.

L.

N.

O.

P.

Q.

R.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.



Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.

